

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-006699

(43)Date of publication of application : 08.01.2004

(51)Int.Cl.

H01L 21/316
C23C 16/02
H01L 21/28
H01L 21/285
H01L 21/31

(21)Application number : 2003-063337

(71)Applicant : HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC

(22)Date of filing : 10.03.2003

(72)Inventor : ASAI MASAYUKI
HORII SADAYOSHI
KITAYAMA KANAKO
KYODA MASAYUKI

(30)Priority

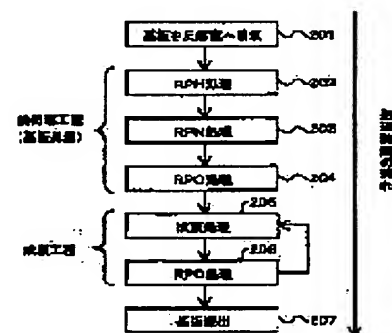
Priority number : 2002124173 Priority date : 25.04.2002 Priority country : JP

(54) MANUFACTURING METHOD FOR SEMICONDUCTOR DEVICE, AND SUBSTRATE PROCESSING APPARATUS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve planarity in a thin film by effectively efficiently avoiding the influence of a leaving gas from a loading built up film in a reaction chamber, and at the same time reducing incubation time.

SOLUTION: The manufacturing method of a semiconductor device includes a pretreatment process and a film forming process. In the pretreatment process, RPH (Remote Plasma Hydrogenation) treatment for supplying hydrogen radical onto a substrate is performed (202), RPN (Remote Plasma Nitriding) treatment for supplying nitrogen radical onto the substrate is performed (203), and then RPO (Remote Plasma Oxidation) treatment for supplying oxygen radical onto the substrate is performed (204) in the middle of substrate temperature increment for increasing a substrate temperature to a depositing one. In the depositing process, the substrate temperature is increased to the depositing one, then a feed gas is supplied onto the substrate by the heat Chemical Vapor Deposition method for depositing (205), and then PRO treatment is performed (206). In the depositing process, it is preferable to repeat depositing raw material feed and RPO treatment for a plurality of times.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.09.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

A head end process including the nitrogen head end process which activates and supplies the gas containing nitrogen to the substrate from which the natural oxidation film was removed, and the oxygen head end process which activates and supplies the gas containing oxygen,
The membrane formation process which forms a metal thin film or a metal oxidation thin film on said substrate after this head end process
The manufacture approach of the semiconductor device characterized by ****(ing).

[Claim 2]

A head end process including the chlorine head end process which activates and supplies the gas containing the hydrogen head end process or chlorine which activates and supplies the gas containing hydrogen to a substrate, the nitrogen head end process which activates and supplies the gas containing nitrogen, and the oxygen head end process which activates and supplies the gas containing oxygen,
It has the membrane formation process which forms a metal thin film or a metal oxidation thin film on said substrate after this head end process,
The manufacture approach of the semiconductor device characterized by performing said head end process and membrane formation process in the reaction-of-identity interior of a room.

[Claim 3]

The head end process which activates and supplies gas to a substrate,
It has the membrane formation process which forms a metal thin film or a metal oxidation thin film on said substrate after this head end process,
Said head end process is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by carrying out in the middle of the substrate temperature up which it is [temperature up] before supplying material gas in a membrane formation process, and raises substrate temperature to membrane formation temperature.

[Claim 4]

In the manufacture approach of of claim 1 thru/or a any of 3 or the semiconductor device of a publication,
At said membrane formation process
The material gas supply process which supplies material gas to said substrate,
The activation gas supply process which activates and supplies gas after this material gas supply process,
The manufacture approach of the semiconductor device characterized by forming the thin film which has desired thickness by repeating two or more times.

[Claim 5]

The reaction chamber which processes a substrate,
The heater which heats the substrate in a reaction chamber,
The material gas feed hopper which supplies material gas in a reaction chamber,
The gas activation unit which activates the gas containing hydrogen or chlorine, the gas containing nitrogen, and the gas containing oxygen, respectively,
Activation gas supply opening which supplies the gas activated in the gas activation unit in a reaction chamber,
The control means controlled to supply the material gas for forming membranes to the substrate in a reaction chamber after carrying out the temperature up of the substrate temperature to membrane formation temperature, while controlling to heat a substrate at a heater and to supply every one kind of said activated gas continuously to the substrate in a reaction chamber in the condition that substrate temperature is lower than membrane formation temperature, and to supply the gas activated after that

The substrate processor characterized by preparation *****.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs]

This invention relates to the manufacture approach of a semiconductor device and substrate processor which form a thin film on a substrate.

[0002]

[Description of the Prior Art]

The CVD (Chemical Vapor Deposition) process which performs predetermined membrane formation processing on the front face of a substrate (processed substrate with which the pattern of the detailed electrical circuit which uses a silicon wafer, glass, etc. as the base was formed) is in one of the semiconductor production processes. This loads an airtight reaction chamber with a substrate, heats a substrate with the heating means established indoors, and it forms a thin film at homogeneity on the pattern of the detailed electrical circuit which prepared the chemical reaction on the lifting and the substrate, introducing material gas on a substrate. A thin film is formed also in the structures other than a substrate in such a reaction chamber. Suppose that this is called a built up film. In the CVD system shown in drawing 6, the shower head 6 and a susceptor 2 are formed in a reaction chamber 1, and the substrate 4 is laid on a susceptor 2. Material gas is introduced into a reaction chamber 1 through the feeding tubing 5 connected to the shower head 6, and is supplied on a substrate 4 from the hole 8 of a large number prepared in the shower head 6. Exhaust air processing of the gas supplied on the substrate 4 is carried out through an exhaust pipe 7. A substrate 4 is heated at the heater 3 which the susceptor 2 formed caudad. In addition, a built up film is accumulated and deposited on the shower head 6 or the structure of the substrate circumference of susceptor 2 superiors with the increment in the processed substrate number of sheets, i.e., the increment in the count of processing.

[0003]

MOCVD (MetalOrganic Chemical Vapor Deposition) which can form amorphous HfO₂ film, the amorphous Hf silicate film (it abbreviates to the a-HfO film below), 2Oamorphous Ta₅ film (it abbreviates to the a-TaO film below), the amorphous Ru film, and amorphous RuO₂ film (it abbreviates to the a-Ru film below) in a membrane formation raw material as such a CVD system using an organic chemistry ingredient -- there is a CVD system using law.

[0004]

In membrane formation of the a-HfO film, as a membrane formation raw material, it is Hf[OC(CH₃)₃]₄. Hf[OC(CH₃)₂CH₂OCH₃] (hereafter abbreviated to Hf-(OtBu)₄)₄ (It abbreviates to Hf-(MMP)₄ hereafter (however, MMP: 1 methoxy-2-methyl-2-propoxy)) Hf [O-Si- (CH₃)₄] (it abbreviates to Hf-(OSi)₄ hereafter) etc. In membrane formation of the a-TaO film, in membrane formation of Ta (OC₂H₅)₅ (it omits Following PETa) etc. of the a-Ru film, Ru (C₂H₅C₅H₄)₂ (it abbreviates to Ru (EtCp)₂ hereafter) etc. is used.

[0005]

In this, many organic materials, such as Hf-(OtBu)₄, Hf-(MMP)₄, PETa, and Ru (EtCp)₂, are the liquid phase in ordinary temperature ordinary pressure. For this reason, these organic liquid raw materials are heated, are changed into a gas with vapor pressure, and are used.

[Patent reference 1]

JP,2001-237397,A (the four - 7th page, Fig. 5)

[Patent reference 2]

JP,2000-235962,A (the 3rd page, Fig. 1)

[Patent reference 3]

JP,7-217672,A (the six - 8th page, Fig. 1)

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

In the reaction chamber of the above MOCVD systems, the built up film has always deposited, and H₂, H₂O, CO, CO₂, CH₄, etc. are always coming out of this built up film as balking gas. This is because C, H, OH, etc. are contained so much as an impurity in thin films, such as a-HfO film deposited with sufficient coverage by the conventional MOCVD method, a-TaO film, and a-Ru film. H₂O has very serious effect to a processed substrate among these balking gas. for example, the case where a processed substrate is an Si substrate -- H₂O -- the front face -- Si-OH, SiO_x (x< 2), etc. -- low -- in order to reform to quality oxide or a hydroxide, it is the factor which degrades remarkably the property of the semiconductor device which is a final product, and has been a big problem.

[0007]

In order to avoid the present condition and the event which it is such and should be apprehended, perform substrate surface treatment processing of nitriding, oxidation, acid nitriding, CVD-TiN processing, etc. to Si substrate front face in advance, and the barrier layer to H₂O is formed in it. In order to mitigate the bad influence of H₂O in a MOCVD reaction chamber, and the bad influence of H₂O which secedes (X=Hf, Zr, Ta, Ru, etc.) and is generated from X-OH contained in a MOCVD thin film, a great effort and costs are spent.

[0008]

Moreover, the thin film deposited using the above MOCVD methods has the problem that the surface smoothness on the front face of the film is hard to be obtained. especially -- the rate of sedimentation of a thin film -- surface reaction -- MOCVD in the case of it being rate-limiting and deciding -- in law, the above-mentioned problem becomes remarkable. surface reaction -- if rate-limiting, it turns out that time delay arises although a thin film starts deposition on a substrate front face. This time amount is called the incubation time. It is thought that there is a nucleation process in which deposition island-shape in a substrate top is performed, irregularity will be formed in this karyogenesis process, and the surface smoothness of a thin film will be lost between this incubation time.

The surface smoothness on such a front face of a thin film becomes the factor which reduces the dependability of the semiconductor device product which is a final product, and is posing a big problem with device size contraction.

[0009]

The technical problem of this invention reduces an incubation time, and is to offer the manufacture approach of the semiconductor device which can raise the surface smoothness of a thin film, and a substrate processor while it controls effectively and efficiently the effect of the balking gas from the built up film deposited in the reaction chamber of an MOCVD system. Moreover, the technical problem of this invention is to offer conventionally the manufacture approach of a semiconductor device and substrate processor which reduce sharply the great effort and the costs which should apprehend the above-mentioned, and which were spent to the event, simplify the reforming processing on the front face of a substrate, put together to an MOCVD system, and can reduce a production cost sharply. Moreover, without reducing productivity, the technical problem of this invention controls the effect of the balking gas from the built up film deposited in the reaction chamber of an MOCVD system, and is to offer the manufacture approach of the semiconductor device which can raise the surface smoothness of a thin film, and a substrate processor.

[0010]

[Means for Solving the Problem]

The nitrogen head end process which the 1st invention activates the gas which contains nitrogen (N) to the substrate from which the natural oxidation film was removed, and is supplied, It is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by having a head end process including the oxygen head end process which activates and supplies the gas containing oxygen (O), and the membrane formation process which forms a metal thin film or a metal oxidation thin film on said substrate after this head end process. While being able to control effectively and efficiently the effect of the balking gas from a built up film by performing a head end process, an incubation time is reduced and the surface smoothness of the film formed at a membrane formation process can be improved. Moreover, since a head end process includes a nitrogen head end process and an oxygen head end process, when performing only nitrogen pretreatment or oxygen pretreatment independently, it can improve the quality of a semiconductor device. That is, with pretreatment of only nitrogen pretreatment (for example, RPN processing mentioned later), although leakage

current can be suppressed, the interface defect density of the last device becomes large, and worsens electrical parameters, such as flat band voltage V_{fb} and mobility μ . Moreover, with pretreatment of only oxygen pretreatment (for example, RPO processing mentioned later), although the interface defect of the last device can be lessened, since leakage current becomes large, a limitation is rash to contraction-ization of device size. On the other hand, the above-mentioned fault at the time of performing each processing independently can be mutually complemented with this invention by performing the both sides of nitrogen pretreatment and oxygen pretreatment. Even if an interface defect occurs in a previous nitrogen head end process preferably by performing a nitrogen head end process and an oxygen head end process in this order, the effectiveness that this interface defect is restored in a next oxygen head end process will also be acquired.

[0011]

The chlorine head end process which activates the gas containing the hydrogen head end process or chlorine (Cl) which activates and supplies the gas by which the 2nd invention contains hydrogen (H) to a substrate, and is supplied, A head end process including the nitrogen head end process which activates and supplies the gas containing nitrogen (N), and the oxygen head end process which activates and supplies the gas containing oxygen (O), It is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by having the membrane formation process which forms a metal thin film or a metal oxidation thin film, and performing said head end process and membrane formation process on said substrate after this head end process in the reaction-of-identity interior of a room. Since pretreatment of the conventional processed substrate was performed in the reaction chamber different from membrane formation processing, it had the problem polluted while a substrate conveys. On the other hand, since according to this invention a membrane formation process can be performed succeeding immediately after a head end process since it was made to perform a head end process and a membrane formation process in the reaction-of-identity interior of a room, and a substrate conveyance process can be skipped, resoiling at the time of conveyance on the front face of a substrate defecated with pretreatment can be prevented. Moreover, a production cost is sharply reducible. Moreover, since a head end process and a membrane formation process are performed in the same reaction chamber, it can pretreat using the conventional substrate heating time in the reaction chamber concerned. Therefore, these two processings can be efficiently performed in one reaction chamber. Moreover, since a head end process and a membrane formation process are performed in the same reaction chamber, a substrate is pretreated, and since membranes can be formed immediately after that, a quality volume phase can be formed.

[0012]

The head end process which the 3rd invention activates gas to a substrate and is supplied, It has the membrane formation process which forms a metal thin film or a metal oxidation thin film on said substrate after this head end process. Said head end process It is, before supplying material gas in a membrane formation process, and it is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by carrying out in the middle of the substrate temperature up which raises substrate temperature to membrane formation temperature. If it is made to perform a head end process into the temperature up to membrane formation temperature, while controlling the effect of the balking gas from a built up film, without reducing productivity, an incubation time is controlled and the surface smoothness of the film formed at a membrane formation process can be improved. Moreover, although pretreated using the activated gas, since the activation energy is larger than heat energy, pretreatment can be ensured even if it is among the temperature up which has not reached processing temperature.

[0013]

The 4th invention is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by forming the thin film which has desired thickness in the 1st thru/or the 3rd invention by repeating the material gas supply process which supplies material gas to said substrate, and the activation gas supply process which activates and supplies gas after this material gas supply process two or more times at said membrane formation process. Since a material gas supply process and an activation gas supply process are repeated two or more times, the amount of removal of impurities, such as C in the film to form and H, can be increased. Moreover, there is effectiveness which controls the effect of the balking gas from the built up film deposited in the reaction chamber in the repeat (especially activation gas supply process) of a material gas supply process and an activation gas supply process.

[0014]

The reaction chamber where the 5th invention processes a substrate, and the heater which heats the substrate in a reaction chamber, The material gas feed hopper which supplies material gas in a reaction chamber, and

the gas containing hydrogen or chlorine, The gas activation unit which activates the gas containing nitrogen, and the gas containing oxygen, respectively, Activation gas supply opening which supplies the gas activated in the gas activation unit in a reaction chamber, While controlling to heat a substrate at a heater and to supply every one kind of said activated gas continuously to the substrate in a reaction chamber in the condition that substrate temperature is lower than membrane formation temperature It is the substrate processor characterized by having the control means controlled to supply the material gas for forming membranes to the substrate in a reaction chamber after carrying out the temperature up of the substrate temperature to membrane formation temperature, and to supply the gas activated after that.

[0015]

The 6th invention is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by including further the chlorine head end process which said head end process activates the gas containing the hydrogen head end process or chlorine (Cl) which activates and supplies the gas which contains hydrogen (H) to a substrate in front of said nitrogen head end process and said oxygen head end process in the 1st invention, and is supplied. By performing hydrogen pretreatment or chlorine pretreatment further, a substrate front face can be defecated more, it can consider as an activity surface state, and a substrate front face can be reformed much more good in pretreatment.

[0016]

It is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by the 7th invention performing said head end process and membrane formation process in the 1st invention in the reaction-of-identity interior of a room.

[0017]

It is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by the 8th invention performing said nitrogen head end process and an oxygen head end process in the 2nd invention after said hydrogen head end process or a chlorine head end process. The effectiveness of pretreatment becomes remarkable by considering as the sequence of performing said nitrogen head end process and an oxygen head end process after said hydrogen head end process or a chlorine head end process.

[0018]

It is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by the 9th invention performing said head end process in the 2nd invention in the middle of the substrate temperature up which it is [temperature up] before supplying material gas in said membrane formation process, and raises substrate temperature to membrane formation temperature.

[0019]

The 10th invention is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by including the oxygen head end process which activates the nitrogen head end process which activates, carries out and supplies the gas by which said head end process contains nitrogen (N), and the gas containing oxygen (O) in the 3rd invention, and is supplied.

[0020]

The 11th invention is set to the 3rd invention. Said head end process The chlorine head end process which activates and supplies the gas containing the hydrogen head end process or chlorine (Cl) which activates and supplies the gas containing hydrogen (H), It is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by including the nitrogen head end process which activates and supplies the gas containing nitrogen (N), and the oxygen head end process which activates and supplies the gas containing oxygen (O).

[0021]

The 12th invention is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by activating gas using the plasma in said head end process, and a substrate processor in the 1st thru/or the 11th invention. While being able to control effectively and efficiently the effect of the balking gas from a built up film by using the gas activated using the plasma, an incubation time is reduced and the surface smoothness of a thin film can be improved.

[0022]

The 13th invention is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by activating gas in said head end process using the plasma in the remote plasma unit prepared in the exterior of the reaction chamber which processes a substrate, and a substrate processor in the 1st thru/or the 12th invention. While being able to control still more effectively and efficiently the effect of the balking gas from a built up film by using the gas activated with the remote plasma, an incubation time is reduced and the surface smoothness of a thin film can be improved.

[0023]

The 14th invention is set to the 1st thru/or the 13th invention. Said hydrogen head end process It is the remote plasma hydrogen treating which makes a substrate front face hydrogenate by activating and supplying hydrogen content gas in a remote plasma unit to a substrate. A chlorine head end process It is the remote plasma chloridization which makes a substrate front face chlorinate by activating and supplying chlorine content gas in a remote plasma unit to a substrate. A nitrogen head end process It is the remote plasma nitriding treatment which nitrides a substrate front face by activating and supplying nitrogen content gas in a remote plasma unit to a substrate. An oxygen head end process By activating and supplying oxygen content gas in a remote plasma unit to a substrate, they are the manufacture approach of the semiconductor device characterized by being remote plasma oxidation processing in which a substrate front face is oxidized, and a substrate processor.

[0024]

The material gas which uses the 15th invention in said membrane formation process in the 1st thru/or the 14th invention is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by being organic material gas, and a substrate processor. Since surface smoothness can be improved and the effect of balking gas can be controlled effectively and efficiently when the organic material gas which especially the surface smoothness on the front face of the film is [material gas] hard to be obtained, and produces the problem of balking gas is used, a merit is large.

[0025]

The 16th invention is set to the 1st thru/or the 15th invention. Said membrane formation process The material gas which has the material gas supply process which supplies material gas, and the activation gas supply process which activates and supplies gas after this material gas supply, and is used at said membrane formation process to a substrate Hf [OC(CH₃)₂CH₂OCH₃] The thin films which are gas obtained by evaporating and form 4 are the manufacture approach of the semiconductor device characterized by being the film containing Hf, and a substrate processor.

[0026]

The 17th invention is set to the 1st thru/or the 15th invention. Said membrane formation process After the material gas supply process which supplies material gas to a substrate, and this material gas supply process It is gas obtained by the material gas which has the activation gas supply process which activates and supplies gas, and is used at said membrane formation process evaporating Ta (OC₂H₅)₅, and the thin films to form are the manufacture approach of the semiconductor device characterized by being the film containing Ta, and a substrate processor.
 [0027]

The 18th invention is set to the 1st thru/or the 15th invention. Said membrane formation process After the material gas supply process which supplies material gas to a substrate, and this material gas supply process The material gas which has the activation gas supply process which activates and supplies gas, and is used at said membrane formation process Ru₂ (bis-ethylcyclopentadienyl ruthenium) (C₂H₅C₅H₄), Ru (C₅H₅) (C₄H₉C₅H₄) (butyl RUTENOSEN), Ru[CH₃COCHCO(CH₂)₃CH₃]₃ (tris 2, 4 octane JIONATO ruthenium), Ru (2, 4 dimethyl pentadienyl ethylcyclopentadienyl ruthenium) (C₂H₅C₅H₄ (CH₃)) (C₅H₅), Or it is gas obtained by evaporating any of Ru (C₇H₈) (C₇H₁₁O₂) they are, and the film to form is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by being the film containing Ru, and a substrate processor.

[0028]

The 19th invention is set to the 1st thru/or the 15th invention. Said membrane formation process After the material gas supply process which supplies material gas to a substrate, and this material gas supply process The material gas which has the activation gas supply process which activates and supplies gas, and is used at said membrane formation process Ti[(OCH₂ (CH₃))] It is gas obtained by evaporating any of 4, Ti (OCH₂CH₃)₄, Ti[N(CH₃)₂]₄, or Ti[N(CH₃CH₂)₂]₄ they are. The film to form is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by being the film containing Ti, and a substrate processor.

[0029]

The 20th invention is set to the 1st thru/or the 19th invention. Said membrane formation process It has the material gas supply process which supplies material gas to a substrate, and the activation gas supply process which activates and supplies gas after this material gas supply process. At said activation gas supply process They are O₂, N₂O, the manufacture approach of the semiconductor device characterized by being activated by the plasma and supplying at least one kind of gas chosen from the group which consists of NO, Ar, H₂, N₂, and NH₃, and a substrate processor.

[0030]

The 21st invention is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by repeating the nitrogen head end process which activates and supplies the gas containing nitrogen (N) by said head end process in the 1st thru/or the 20th invention, and the oxygen head end process which activates and supplies the gas containing oxygen (O) two or more times, and a substrate processor. In a head end process, by performing a nitrogen head end process and an oxygen head end process By especially being able to complement the above-mentioned fault at the time of performing each processing independently mutually, and performing a nitrogen head end process and an oxygen head end process in this order Even if an interface defect occurs in a previous nitrogen head end process, by repeating these nitrogen head end process and an oxygen head end process two or more times the place where the effectiveness that this interface defect is restored in a next oxygen head end process is acquired The above-mentioned effectiveness acquired by 1 time of the repeat can be heightened further.

[0031]

They are the manufacture approach of the semiconductor device characterized by the 22nd invention carrying out in the 1st thru/or the 21st while said head end process rotates a substrate at least, and a substrate processor. If a head end process is performed rotating a substrate, since it can carry out reforming processing of the substrate front face over the inside of a field at homogeneity, it is desirable. [at least] In addition, as for both a head end process and a membrane formation process, it is desirable to carry out rotating a substrate, they are all processes of a substrate surface treatment process, a head end process, and a membrane formation process further, and processing rotating a substrate is desirable.

[0032]

The 23rd invention is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by having the head end process which supplies at a time continuously a hydrogen radical, a nitrogen radical, and two or more kinds of radicals [one kind of] chosen from oxygen radicals to a substrate, and the membrane formation process which forms the metal thin film or metal oxidation thin film of an amorphous condition on the substrate after said head end process. Since the head end process which supplies two or more kinds of radicals [one kind of] at a time continuously to a substrate before a membrane formation process is performed, while being able to control effectively and efficiently the effect of the balking gas from the built up film deposited in the reaction chamber of an MOCVD system, an incubation time can be reduced and the surface smoothness of a thin film can be raised. Moreover, the reforming processing on the front face of a substrate as a head end process can be simplified, while the great effort and the costs which were spent to the cure of the balking gas from a built up film until now are sharply reducible, the reforming processing on the front face of a substrate can be collected to an MOCVD system, and a production cost can be reduced sharply.

[0033]

The 24th invention is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by performing said head end process and said membrane formation process in the reaction-of-identity interior of a room in the 23rd invention.

[0034]

The 25th invention is set to the 23rd or 24th invention. Said membrane formation process After the material gas supply process which supplies material gas to a substrate, and a material gas supply process, a hydrogen radical, It is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by forming the thin film which has the radical supply process which supplies a nitrogen radical and one kind of radical chosen from oxygen radicals, and has desired thickness by repeating these processes two or more times. Since a material gas supply process and a radical supply process are repeated two or more times, while being able to form the thin film which has predetermined thickness, the amount of removal of impurities, such as C in the formed film and H, can be increased. Moreover, there is effectiveness which controls the effect of the balking gas from the built up film deposited in the reaction chamber of an MOCVD system in the repeat (especially radical supply process) of a material gas supply process and a radical supply process.

[0035]

It is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by the 26th invention performing substrate temperature before said head end process supplies material gas in a membrane formation process in the 24th or 25th invention into the substrate temperature up raised to membrane formation temperature.

[0036]

The reaction chamber where the 27th invention processes a substrate, and the heater which heats the substrate in a reaction chamber, The radical generating unit which can generate the material gas feed hopper which supplies material gas in a reaction chamber, a hydrogen radical and a nitrogen radical, and two or

more kinds of radicals chosen from oxygen radicals, The radical feed hopper which supplies the radical generated in the radical generating unit in a reaction chamber, While controlling so that a substrate is heated at a heater and substrate temperature supplies every one kind of two or more kinds of said radicals continuously to the substrate in a reaction chamber in the condition lower than membrane formation temperature After carrying out the temperature up of the substrate temperature to membrane formation temperature, it is the substrate processor characterized by having the control means controlled to supply material gas to the substrate in a reaction chamber, and to supply after that a hydrogen radical, a nitrogen radical, and one kind of radical chosen from oxygen radicals.

[0037]

A substrate is heated at a heater. Substrate temperature in the condition lower than membrane formation temperature A hydrogen radical, While controlling to supply at a time continuously a nitrogen radical and two or more kinds of radicals [one kind of] chosen from oxygen radicals to the substrate in a reaction chamber After carrying out the temperature up of the substrate temperature to membrane formation temperature, material gas is supplied to the substrate in a reaction chamber. The manufacture approach of the semiconductor device said 24th invention can be easily enforced by having the control means controlled to supply after that a hydrogen radical, a nitrogen radical, and one kind of radical chosen from oxygen radicals. In addition, further, after carrying out the temperature up of the substrate temperature to membrane formation temperature, material gas is supplied to the substrate in a reaction chamber, a hydrogen radical, a nitrogen radical, and one kind of radical chosen from oxygen radicals are supplied after that, and if it has the control means controlled to repeat this material gas supply and radical supply two or more times, the manufacture approach of the semiconductor device the 25th invention can be enforced easily. In addition, if it has further said control means controlled to supply two or more one kind of radicals of a class at a time continuously to the substrate in a reaction chamber into a substrate temperature up, the manufacture approach of the semiconductor device the 26th invention can be enforced easily.

[0038]

the 28th invention be the manufacture approach of the semiconductor device characterize by generating two or more kinds of gas chose in the 23rd - the 27th invention from said gas by which the radical of a class contain two or more hydrogen atoms , the gas containing a nitrogen atom , and the gas containing an oxygen atom by being activate using a plasma in the remote plasma unit prepared in the exterior of the reaction chamber which process a substrate , or a substrate processor . While being able to control effectively and efficiently the effect of the balking gas from a built up film by using the radical activated with the remote plasma also especially in the radical, an incubation time can be reduced and the surface smoothness of a thin film can be raised.

[0039]

The 29th invention is set to the 28th invention. Said head end process The remote plasma hydrogen treating which makes a substrate front face hydrogenate using the hydrogen radical generated by activating hydrogen content gas in a remote plasma unit, The remote plasma nitriding treatment which nitrides a substrate front face using the nitrogen radical generated by activating nitrogen content gas in a remote plasma unit, By activating oxygen content gas in a remote plasma unit They are the manufacture approach of the semiconductor device characterized by being the processing which performs at a time continuously two or more kinds of remote plasma treatment [one kind of] chosen from remote plasma oxidation-processings in which a substrate front face is oxidized using the oxygen radical which made it generate to a substrate, or a substrate processor. While being able to control effectively and efficiently the effect of the balking gas from a built up film by performing continuously two or more kinds of processings especially chosen from a remote plasma hydrogen treating, remote plasma nitriding treatment, and remote plasma oxidation processing also in remote plasma treatment, an incubation time can be reduced and the surface smoothness of a thin film can be raised.

[0040]

The 30th invention is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by said head end process being processing which performs said remote plasma hydrogen treating, said remote plasma nitriding treatment, and said remote plasma oxidation processing continuously in this order, or a substrate processor in the 29th invention. The above-mentioned effectiveness becomes remarkable by performing remote plasma hydrogen treatings, remote plasma nitriding treatment, and all the remote plasma oxidation processings continuously in this order especially.

[0041]

The material gas which uses the 31st invention in a membrane formation process in the 23rd - the 30th

invention is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by being organic material gas, or a substrate processor.

[0042]

The 32nd invention is set to the 31st invention. Said membrane formation process It has the material gas supply process which supplies material gas to a substrate, and the radical supply process which supplies a radical after material gas supply. The material gas used in a membrane formation process is gas which evaporated $\text{Hf}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]_4$, the radical supplied after that is an oxygen radical, and the thin film to form is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by being HfO_2 film, or a substrate processor.

[0043]

The 33rd invention is set to the 31st invention. Said membrane formation process It has the material gas supply process which supplies material gas to a substrate, and the radical supply process which supplies a radical after material gas supply. The material gas used in a membrane formation process is gas which evaporated $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$, the radical supplied after that is an oxygen radical, and the thin film to form is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by being 2OTa_5 film, or a substrate processor.

[0044]

The 34th invention is set to the 31st invention. Said membrane formation process It has the material gas supply process which supplies material gas to a substrate, and the radical supply process which supplies a radical after material gas supply. The material gas used in a membrane formation process is gas which evaporated $\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2$. The radical supplied after that is a hydrogen radical or an oxygen radical, and the thin film to form is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by being Ru film or RuO_2 film, or a substrate processor.

[0045]

The 35th invention is set to the 31st invention. Said membrane formation process It has the material gas supply process which supplies material gas to a substrate, and the radical supply process which supplies a radical after material gas supply. The material gas used in a membrane formation process is gas which evaporated $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$, the radical supplied after that is a nitrogen radical, and the thin film to form is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by being the TiN film, or a substrate processor.

[0046]

The 36th invention is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by having further the substrate surface treatment process of removing the natural oxidation film and pollutant on the front face of a substrate before said head end process, or a substrate processor in the 23rd - the 35th invention.

[0047]

The 37th invention is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by performing said substrate surface treatment process, said head end process, and said membrane formation process in the reaction-of-identity interior of a room, or a substrate processor in the 36th invention.

[0048]

The 38th invention is set to the 36th or 37th invention. Said substrate surface treatment process By supplying the radical which generated cleaning gas by being activated using the plasma in the remote plasma unit prepared in the exterior of the reaction chamber which processes a substrate to the substrate in a reaction chamber They are the manufacture approach of the semiconductor device characterized by being remote plasma dry-cleaning processing in which the natural oxidation film metallurgy group pollutant formed in the substrate front face is removed, or a substrate processor.

[0049]

It is the manufacture approach of a semiconductor device or substrate processor characterized by the 39th invention carrying out in the 23rd - the 38th invention while said head end process rotates a substrate at least.

[0050]

[Embodiment of the Invention]

The gestalt of operation of this invention is explained below. the gestalt of this operation -- MOCVD -- the case where HfO_2 film (it only abbreviates to HfO_2 film hereafter) of an amorphous condition is formed by law is explained.

[0051]

Drawing 4 is the schematic diagram showing an example of the single-wafer-processing MOCVD system

which is a substrate processor concerning the gestalt of operation. The radical generating unit 11, the substrate rotation unit 12, the inert gas supply unit 10, and the by-path pipe 14 are mainly added to the conventional reaction chamber 1 (drawing 6).

[0052]

As shown in drawing, the heater unit 18 of the hollow by which up opening was covered with the susceptor 2 is formed in a reaction chamber 1. A heater 3 is formed in the interior of the heater unit 18, and the substrate 4 laid on a susceptor 2 at a heater 3 is heated to predetermined temperature. The substrates 4 laid on a susceptor 2 are for example, a semi-conductor silicon wafer, a glass substrate, etc.

[0053]

The substrate rotation unit 12 is formed outside a reaction chamber 1, by the substrate rotation unit 12, the heater unit 18 in a reaction chamber 1 is rotated, and the substrate 4 on a susceptor 2 can be rotated now. It is for making it careful [the radical introduced from the radical generating unit 11 mentioned later, the material gas introduced from the membrane formation feeding unit 9, and the inert gas introduced from the inert gas supply unit 10] to homogeneity in the field of a substrate 4 to rotate a substrate 4. In the head end process which this mentions later, an oxygen radical, a nitrogen radical, and a hydrogen radical can be supplied in the field of a substrate 4 at homogeneity, and uniform pretreatment can be performed over the inside of the field of a substrate 4. Moreover, at the membrane formation process mentioned later, while being able to supply material gas in the field of a substrate 4 at homogeneity and being able to form a thin film layer in homogeneity over the inside of a substrate side, impurities, such as C in the thin film which could supply the oxygen radical to homogeneity and was formed in the field of the thin film layer formed on the substrate 4, and H, are quickly removable to homogeneity in a substrate side.

[0054]

Moreover, the shower head 6 which has many holes 8 is formed above the susceptor 2 in a reaction chamber 1. The shower head 6 is divided into membrane formation shower head section 6a and radical shower head section 6b by the dashboard 15, and can spout gas now in the shape of a shower separately from the divided shower head sections 6a and 6b.

[0055]

The membrane formation feeding unit 9 which supplies the organic liquid raw material as a membrane formation raw material outside a reaction chamber 1, the liquid flow rate control unit 28 as a flow rate control means which controls the liquid supply flow rate of a membrane formation raw material, and the carburetor 29 which evaporates a membrane formation raw material are formed. The massflow controller 46 as a flow rate control means which controls the inert gas supply unit 10 which supplies the inert gas as non-reactant gas, and the supply flow rate of inert gas is formed. Organic materials, such as Hf-(MMP) 4, are used as a gas raw material. Moreover, Ar, helium, N₂, etc. are used as inert gas. It is unified and material gas supply pipe 5b prepared in the membrane formation feeding unit 9 and inert gas supply pipe 5a prepared in the inert gas supply unit 10 are opened for free passage by the feeding tubing 5 connected to membrane formation shower head section 6a.

[0056]

The feeding tubing 5 is the membrane formation process which forms HfO₂ film on a substrate 4, and supplies the mixed gas of material gas and inert gas to membrane formation shower head section 6a of the shower head 6. It is possible by forming bulbs 21 and 20 in material gas supply pipe 5b and inert gas supply pipe 5a, respectively, and opening and closing these bulbs 21 and 20 to control supply of the mixed gas of material gas and inert gas.

[0057]

Moreover, the radical generating unit 11 which generates a radical is formed outside a reaction chamber 1. The radical generating unit 11 is constituted by for example, the remote plasma unit. The radical supply pipe 13 connected to radical shower head section 6b is formed in the downstream of the radical generating unit 11, and an oxygen radical, a nitrogen radical, a hydrogen radical, a chlorine radical, an oxygen radical, or a chlorine fluoride radical is supplied to radical shower head section 6b of the shower head 6 at a head end process, a membrane formation process, or a cleaning process, respectively. Moreover, it is possible by forming a bulb 24 in the radical supply pipe 13, and opening and closing a bulb 24 to control supply of a radical. In addition, the gas activation unit of this invention is constituted by this radical generating unit 11.

[0058]

The radical generating unit 11 activates gas, is each process of a head end process, a membrane formation process, and a cleaning process, and supplies the radical which generated and generated the radical in a reaction chamber 1. The radical used by the head end process has an oxygen radical, a nitrogen radical, a

hydrogen radical, or a good chlorine radical. Any one radical can also be chosen and supplied out of these, and two or more kinds of radicals can be chosen from these, it can also supply one kind at a time continuously, and it is also possible to supply all one kind of these radicals at a time continuously. Moreover, the radical used at a membrane formation process has a good oxygen radical, when using organic materials, such as Hf-(MMP) 4, as a raw material. This is because impurity removal processing of C, H, etc. can be efficiently carried out immediately after HfO₂ film formation. In addition, when forming 2OTa₅ film, using PETa as a raw material, when forming the TiN film using Ti (N(CH₃)₂)₄, a nitrogen radical is good [an oxygen radical is good, and / when forming Ru film and RuO₂ film using Ru (EtCp)₂, a hydrogen radical or an oxygen radical (especially hydrogen radical) is good, and]. Moreover, the radical used at the cleaning process which removes the built up film formed also in the structures other than a substrate has ClF₃ good radical.

[0059]

the gas (it NO(s) O₂ [for example,] --) which contains an oxygen atom in the upstream of the radical generating unit 11 through a gas supply system The oxygen content gas supply unit which supplies N₂O etc., the nitrogen content gas supply unit which supplies the gas (for example, N₂, NH₃ grade) containing a nitrogen atom, The chlorine content gas supply unit which supplies the gas (for example, ClF₃, Cl₂ grade) containing the hydrogen content gas supply unit and chlorine atom which supply the gas (for example, H₂ grade) containing a hydrogen atom is connected. The oxygen content gas used for a head end process, nitrogen content gas, hydrogen content gas, or chlorine content gas (Cl₂ grade) and the oxygen content gas (the case of membrane formation of Ru film -- hydrogen content gas or oxygen content gas --) used at the time of impurity removal at a membrane formation process In membrane formation of the TiN film, the chlorine content gas (ClF₃ grade) used at nitrogen content gas and a cleaning process can be alternatively supplied now to the radical generating unit 11.

[0060]

As shown in drawing 5 (a), specifically to the upstream of the radical generating unit 11 The mainline 30 which supplies the gas for plasma production (for example, inert gas, such as Ar) to this unit 11 is connected. H₂ gas-supply Rhine 31 as hydrogen content gas, N₂ gas-supply Rhine 32 as nitrogen content gas, O₂ gas-supply Rhine 33 as oxygen content gas, and ClF₃ (Cl₂) gas-supply Rhine 34 as chlorine content gas are connected to this mainline 30, respectively.

Bulbs 41, 42, 43, and 44 are formed in the connection part of a mainline 30 and each above-mentioned gas supply Rhine 31, 32, 33, and 34, respectively, and it has come to be able to carry out ON/OFF of the supply to the radical generating unit 11 of each above-mentioned gas to it by opening and closing each of these bulbs. In addition, closing motion control of these bulbs 41-44 is performed by the control unit 25.

Moreover, MFC 31a, 32a, 33a, and 34a as a flow rate control means is formed in above-mentioned Rhine 31, 32, 33, and 34, respectively, and the amount of supply of the gas from each Rhine concerned can be controlled now. Furthermore, the flow rate of flowing Ar gas can also control a mainline now by MFC30a.

[0061]

By considering as the above configuration, hydrogen, nitrogen, oxygen, chlorine (chlorine-based compound: example ClF₃ grade), or any one or more radicals of the argon can be alternatively supplied to a substrate 4 from the radical generating unit 11. Thereby, RPH, RPN and RPO which are mentioned later, and RPCI processing can be carried out as pretreatment just before performing MOCVD processing to a substrate 4.

Moreover, MOCVD processing and RPX processing (X=H, N, O, Cl) can be repeated, and CVD processing can be performed. Furthermore, if ClF₃ radical is used, self-cleaning processing of the reaction chamber 1 in 300 degrees C or less will be attained. Moreover, as gas for plasma production, by using Ar, in the radical generating unit 11, since it is stabilized and the plasma can be generated, it is desirable.

Moreover, since each above-mentioned gas is changed and it was made to perform RPX processing (X=H, N, O, Cl) by bulbs 41-44, using the same radical formation room in one radical generating unit 11, the configuration of equipment does not have to carry out complicated enlargement.

[0062]

Drawing 5 (b) is drawing having expanded and shown the circumference of the bulb 41 (42, 43, 44) prepared in the connection part of a mainline 30 and above-mentioned gas supply Rhine 31 (32, 33, 34). Thus, valve element 41a (42a, 43a, 44a) in a bulb 41 (42, 43, 44) It is arranged at the supply side of H₂ gas (N₂ gas, O₂ gas, ClF₃ (Cl₂) gas) in gas supply Rhine 31 (32, 33, 34) concerned. By this Start/stop of supply of ***** of H₂ gas, N₂ gas, O₂ gas, and ClF₃ (Cl₂) gas can be performed quickly, maintaining supply of Ar gas which flows a mainline. In addition, the Mikata bulb can also be used as bulbs 41-44.

[0063]

The separate feed hopper which supplies the material gas supplied to a substrate 4 and the radical supplied to a substrate 4, respectively consists of membrane formation shower head section 6a and radical shower head section 6b containing the feeding tubing 5 and the radical supply pipe 13 grade which were prepared in the reaction chamber 1. The thing containing membrane formation shower head section 6a is a material gas feed hopper, and the thing containing radical shower head section 6b is activation gas supply opening (radical feed hopper).

[0064]

Exhaust-port 7a which exhausts the inside of a reaction chamber is prepared in a reaction chamber 1, and the exhaust-port 7a is connected to the exhaust pipe 7 which is open for free passage to the exhaust air pump which is not illustrated or damage elimination equipment. The raw material recovery trap 16 for collecting material gas is installed in an exhaust pipe 7. This raw material recovery trap 16 is used for a head end process, a membrane formation process, and a cleaning process by common use. An exhaust air system consists of said exhaust-port 7a and an exhaust pipe 7.

[0065]

Moreover, material gas by-path pipe 14a and radical by-path pipe 14b (these are only called by-path pipe 14) which are connected to the raw material recovery trap 16 prepared in the exhaust pipe 7 are prepared in material gas supply pipe 5b and the radical supply pipe 13, respectively. Bulbs 22 and 23 are formed in material gas by-path pipe 14a and radical by-path pipe 14b, respectively. By these, in case material gas is supplied on the substrate 4 in a reaction chamber 1, supply of a radical is exhausted through radical by-path pipe 14b and the raw material recovery trap 16 so that a reaction chamber 1 may be bypassed without making it stop. Moreover, in case a radical is supplied on the substrate 4 in a reaction chamber 1, supply of material gas is exhausted through material gas by-path pipe 14a and the raw material recovery trap 16 so that a reaction chamber 1 may be bypassed without making it stop. That is, at least, during substrate processing, it will not be made to stop and all will always continue passing supply of the material gas from the membrane formation feeding unit 9, and supply of the radical from the radical generating unit 11.

[0066]

And the control unit 25 which controls closing motion of said bulbs 20-24 etc. is formed. a control unit 25 heats a substrate 4 and carries out the temperature up of the substrate temperature at a predetermined rate to membrane formation temperature -- making -- temperature up epigenesis -- film temperature -- a heater is controlled to maintain whenever. Moreover, in a head end process, it controls by the condition that substrate temperature is lower than membrane formation temperature to follow one kind at a time and to supply two or more kinds of radicals chosen from the hydrogen radical, the nitrogen radical, and the oxygen radical (to for example, inside of a substrate temperature up) on a substrate 4, from radical shower head section 6b. For example, it controls to supply a hydrogen radical, a nitrogen radical, and an oxygen radical continuously in this order. And after supplying material gas on a substrate 4 and forming membranes from membrane formation shower head section after substrate temperature carries out temperature up to membrane formation temperature 6a, it controls to supply an oxygen radical (for it to be [in membrane formation of Ru film] a nitrogen radical in membrane formation of a hydrogen radical or an oxygen radical, and the TiN film) to the thin film which formed membranes. And it controls to repeat supply of the material gas to a substrate 4 top, and supply of an oxygen radical (in membrane formation of Ru film, in membrane formation of a hydrogen radical or an oxygen radical, and the TiN film, it is a nitrogen radical) two or more times. In the meantime, the inside of a reaction chamber 1 is always controlled to exhaust from exhaust-port 7a. Furthermore, it controls to supply inert gas (Ar, helium, N₂, etc.) between supply of material gas, and supply of an oxygen radical.

[0067]

Next, a conventionally different process using the substrate processor of a configuration like drawing 4 mentioned above is used, and while controlling effectively and efficiently the effect of the balking gas from the built up film deposited in the MOCVD reaction chamber, an incubation time is controlled, and a procedure for surface smoothness to form HfO₂ good film is shown.

[0068]

The process flow of the gestalt of the 1st operation is shown in drawing 1. Before loading a reaction chamber 1 with a substrate 4, only a bulb 20 is made open, and only N₂ gas which is inert gas is passed one to 5 SLM in the reaction chamber 1. Then, inserting in a reaction chamber 1 the substrate 4 with which defecation processing of RCA washing was performed to the front face, laying on a susceptor 2, and rotating a substrate 4 by the substrate rotation unit 12, in order to supply power to a heater 3 and to carry out homogeneity heating of the temperature of a substrate 4 to 350-500 degrees C which is membrane formation

temperature, a substrate temperature up is started (step 201). In addition, although it changes with reactivity of the organic material to be used, when using Hf-(MMP) 4, for example, within the limits of 390-440 degrees C is good [membrane formation temperature]. Moreover, if the time of conveyance of a substrate 4 and substrate heating (heating under a substrate temperature up and membrane formation is included) etc. opens the bulb 20 prepared in inert gas supply pipe 5a and always passes inert gas, such as Ar, helium, and N₂, when a substrate 4 exists in a reaction chamber 1 at least, adhesion in the substrate 4 of a particle metallurgy group contamination can be prevented. In addition, it is still more desirable, when the substrates 4 after taking out a substrate 4 from the inside of a reaction chamber 1, before carrying in a substrate 4 into a reaction chamber 1 further do not exist in a reaction chamber 1 and inert gas is always passed.

[0069]

By the conventional approach, inert gas (N₂ etc.) was only supplied on the substrate 4 into this substrate temperature up. However, in the gestalt of this operation, a substrate temperature up is started and it goes into a head end process in the condition that substrate temperature is lower than membrane formation temperature. A head end process is a process which reforms the substrate front face which serves as a substrate of membrane formation before membrane formation by two or more kinds of remote plasma treatment, and is a process which performs at a time continuously two or more kinds of one kind of processings specifically chosen from RPH (remote plasma hydrogenation) processing, RPCl (remote plasma chloridation) processing, RPN (remote plasma nitridation) processing, and RPO (remote plasma oxidation) processing.

[0070]

By supplying the hydrogen radical generated by being activated with RPH processing here using the plasma in the remote plasma unit in which hydrogen content gas (H₂ grade) was formed to the exterior of a reaction chamber 1 to the substrate in a reaction chamber 1 It is the thing of a remote plasma hydrogen treating which makes a substrate front face hydrogenate. With RPCl processing By supplying the chlorine radical generated by being activated using the plasma in the remote plasma unit in which chlorine content gas (Cl₂ grade) was formed to the exterior of a reaction chamber 1 to the substrate in a reaction chamber 1 It is the thing of remote plasma chloridization which makes a substrate front face chlorinate. With RPN processing By supplying the nitrogen radical generated by being activated using the plasma in the remote plasma unit in which nitrogen content gas (N₂, NH₃ grade) was formed to the exterior of a reaction chamber 1 to the substrate in a reaction chamber 1 It is the thing of remote plasma nitriding treatment which nitrifies a substrate front face. With RPO processing By supplying the oxygen radical which made it generate by being activated using the plasma in the remote plasma unit in which oxygen content gas (O₂, N₂ O, NO, etc.) was formed to the exterior of a reaction chamber 1 to the substrate in a reaction chamber 1 It is the thing of remote plasma oxidation processing which oxidizes a substrate front face. In addition, the radical generating unit 11 corresponds to the remote plasma unit which performs activation by the plasma of each gas.

[0071]

Although choosing any one processing and performing it as a head end process out of such remote plasma treatment (RPH processing, RPCl processing, RPN processing, RPO processing) is also considered (for example, RPH processing etc.), it is desirable that two or more kinds of processings are chosen, and it is made to perform them one kind at a time continuously out of these processings. For example, two kinds of processings are chosen and it may be made to perform them one kind at a time continuously, and all three kinds of processings are chosen (for example, RPN processing ->RPO processing etc.), and it may be made to perform one kind at a time continuously (for example, RPN processing ->RPO processing ->RPH processing etc.). It is good to choose all (three kinds) processing of these and to perform it continuously more preferably, (for example, RPH processing ->RPO processing -> RPN processing etc.). The case where RPH processing, RPN processing, and RPO processing are hereafter performed in succession in this order as a head end process into a substrate temperature up is explained.

[0072]

Into a substrate temperature up, RPH processing makes a bulb 24 open and supplies a hydrogen radical on a substrate 4 from the radical generating unit 11 (remote plasma unit). In addition, by making open a bulb 41 (referring to drawing 5 (a)), to the radical generating unit 11, hydrogen content gas (here H₂ / Ar mixed gas) is supplied in advance, and it considers as the condition of having activated hydrogen content gas and having generated the hydrogen radical at it. a hydrogen radical -- the radical supply pipe 13 -- minding -- radical shower head section 6b -- **** -- it is supplied in the shape of a shower on the substrate 4 on a susceptor 2 via the hole 8 of him and a large number. Then, supply of the hydrogen radical to a substrate 4 top is suspended by closing a bulb 24, opening a bulb 23 and exhausting a hydrogen radical from by-path

pipe 14b. The RPH processing which supplies a hydrogen radical on a substrate 4 by this is completed (step 202).

By this RPH processing, pollutants, such as an impurity which may adhere to a substrate front face, can be returned, or pollutants, such as H₂O adhering to a substrate front face, can be removed, a substrate front face can be defecated, and it can consider as an activity surface state. Moreover, a substrate front face can make the condition that termination was carried out from hydrogen, the bonding strength of a substrate 4 and the film deposited on a degree can increase, and adhesion can be raised. if, as for the improvement in the adhesion of the film and a substrate 4, hydrogen intervenes [the film and a substrate 4] at the time of association on atomic level -- the condition that energy is comparatively small -- association -- generating -- provoking -- it is considered a sake. In addition, the bulb 24 prepared in the radical supply pipe 13 is closed after RPH processing termination, the bulb 23 prepared in radical by-path pipe 14b is opened, and since a reaction chamber 1 is exhausted through radical by-path pipe 14b so that it may bypass, supply of a radical does not stop the radical supplied from the radical supply unit 11.

[0073]

In addition, it is also effective to replace with RPH processing and to perform RPCl processing at step 202. RPCl processing is remote plasma chloridization which makes a substrate front face chlorinate by supplying the chlorine radical generated by being activated using the plasma in the remote plasma unit in which chlorine content gas (Cl₂ grade) was formed to the exterior of a reaction chamber 1 like previous statement to the substrate in a reaction chamber 1. In RPCl processing, by making open a bulb 44 (referring to drawing 5 (a)), to the radical generating unit 11, chlorine content gas (here Cl₂ / Ar mixed gas) is supplied in advance, and it considers as the condition of having generated the chlorine radical at it.

[0074]

During this RPH processing (or RPCl processing) and the next RPN processing, the bulb 20 prepared in inert gas supply pipe 5a is kept opened, and always passes inert gas, such as N₂. Moreover, the gas supplied to the radical generating unit 11 before the next RPN processing is changed from hydrogen content gas to nitrogen content gas after RPH processing, and in the radical generating unit 11, it considers as the condition of having activated nitrogen content gas and having generated the nitrogen radical, and the generated nitrogen radical is exhausted through radical by-path pipe 14b so that a reaction chamber 1 may be bypassed.

[0075]

RPN processing (step 203) is performed after RPH processing (step 202). Like RPH processing, into a substrate temperature up, RPN processing makes a bulb 24 open and supplies a nitrogen radical on a substrate 4 from the radical generating unit 11. In addition, by making open a bulb 42 (referring to drawing 5 (a)), to the radical generating unit 11, nitrogen content gas (here N₂ / Ar mixed gas) is supplied in advance, and it considers as the condition of having activated nitrogen content gas and having generated the nitrogen radical at it. a nitrogen radical -- the radical supply pipe 13 -- minding -- radical shower head section 6b -- **** -- it is supplied in the shape of a shower on the substrate 4 on a susceptor 2 via the hole 8 of him and a large number. Then, supply of the nitrogen radical to a substrate 4 top is suspended by closing a bulb 24, opening a bulb 23 and exhausting a nitrogen radical from by-path pipe 14b. The RPN processing which supplies a nitrogen radical on a substrate 4 by this is completed (step 203). It is thought that there are work which raises that insulation, work which prevents that the defecated substrate front face is resoiled again, work which shortens the incubation time in a membrane formation process in this RPN processing when the last device is an insulator layer like HfO₂. In addition, the bulb 24 prepared in the radical supply pipe 13 is closed after RPN processing termination, the bulb 23 prepared in radical by-path pipe 14b is opened, and since a reaction chamber 1 is exhausted through radical by-path pipe 14b so that it may bypass, supply of a radical does not stop the radical supplied from the radical supply unit 11.

[0076]

During this RPN processing and the next RPO processing, the bulb 20 prepared in inert gas supply pipe 5a is kept opened, and always passes inert gas, such as N₂. Moreover, it considers as the condition of having changed the gas supplied to the radical generating unit 11 before the next RPO processing to oxygen content gas from nitrogen content gas after RPN processing, having activated oxygen content gas in the radical generating unit 11, and having generated the oxygen radical, and the generated oxygen radical is exhausted through radical by-path pipe 14b so that a reaction chamber 1 may be bypassed.

[0077]

RPO processing (step 204) is performed after RPN processing (step 203). Like RPN processing, into a substrate temperature up, RPO processing makes a bulb 24 open and supplies an oxygen radical on a

substrate 4 from the radical generating unit 11. In addition, by making open a bulb 43 (referring to drawing 5 (a)), to the radical generating unit 11, oxygen content gas (here O₂ / Ar mixed gas) is supplied in advance, and it considers as the condition of having activated oxygen content gas and having generated the oxygen radical at it. an oxygen radical -- the radical supply pipe 13 -- minding -- radical shower head section 6b -- **** -- it is supplied in the shape of a shower on the substrate 4 on a susceptor 2 via the hole 8 of him and a large number. Then, supply of the oxygen radical to a substrate 4 top is suspended by closing a bulb 24, opening a bulb 23 and exhausting an oxygen radical from by-path pipe 14b. The RPO processing which supplies an oxygen radical on a substrate 4 by this is completed (step 204). By this RPO processing, pollutants, such as an impurity which may adhere to a substrate front face, can be removed, or pollutants, such as H₂O adhering to a substrate front face, can be removed, and a substrate front face can be defecated. Moreover, it is thought that there is work which restores the interface defect generated by previous processing (RPN processing). In addition, the bulb 24 prepared in the radical supply pipe 13 is closed after RPO processing termination, the bulb 23 prepared in radical by-path pipe 14b is opened, and since a reaction chamber 1 is exhausted through radical by-path pipe 14b so that it may bypass, supply of a radical does not stop the radical supplied from the radical supply unit 11. After generating an oxygen radical in the RPO processing as this head end process, the inside of a membrane formation process does not suspend supply of an oxygen radical to membrane formation process initiation, either.

[0078]

Although pretreatment etc. was not performed to the substrate in the former into the substrate temperature up which raises the substrate temperature before supplying material gas in a membrane formation process from a room temperature to membrane formation temperature In this invention, a substrate is received as substrate surface treatment processing in a substrate temperature up. RPH processing, It is made to perform two or more kinds of remote plasma treatment [one kind of] chosen from RPN processing and RPO processing at a time continuously (with the above-mentioned operation gestalt, this order is performing RPH processing, RPN processing, and RPO processing continuously). Therefore, since HfO₂ film will be formed by making into a substrate the substrate front face where the above-mentioned reforming processing was performed when material gas is supplied on a substrate 4 after substrate temperature up completion, it is thought that the thin film which an incubation time did not occur, could skip the karyogenesis process, consequently was excellent in surface smoothness can be formed. Moreover, it is thought that balking gas, such as H₂O from a built up film, and other pollutants can be removed effectively and efficiently, and the effect on membrane formation can be prevented by the remote plasma treatment of the above-mentioned two or more classes. Moreover, by using the remote plasma treatment of the above-mentioned two or more classes, the great effort and the costs which were spent to reforming processing are reduced sharply, and the reforming processing on the front face of a substrate can be conventionally simplified compared with the former. Moreover, the reforming processing on the front face of a substrate is collected to an MOCVD system by this simplification, and a production cost can be reduced sharply. In addition, in this invention, it is pretreating using the gas activated by the plasma, and since the plasma energy is larger than heat energy, it can ensure pretreatment also in the temperature up which has not reached processing temperature (comparatively low-temperature condition).

[0079]

In addition, processing of these single strings may be repeated two or more times, sequence may be changed and performed, or various gestalten can be taken. For example, the case where a series of processings of RPH processing or RPCI processing ->RPN processing ->RPO processing in which it explained with the above-mentioned operation gestalt are repeated as much as possible in a substrate temperature up can be considered. Moreover, sequence is changed, and also when considering as RPH processing or RPCI processing ->RPO processing ->RPN processing or considering as RPO processing ->RPN processing ->RPH processing or RPCI processing, it is considered the above-mentioned operation gestalt. Moreover, also when choosing two kinds of processings from these processings, for example, consider as RPH processing or RPCI processing ->RPN processing, consider as RPO processing ->RPH processing or RPCI processing, considering as RPN processing ->RPO processing or carrying out as RPO processing ->RPN processing, without carrying out in RPH processing or RPCI processings, RPN processings, and all the RPO processings, it thinks.

[0080]

In addition, it is desirable in these pretreatments that it is especially made to perform two processings, RPN processing and RPO processing, at least like RPN processing ->RPO processing and RPO processing ->RPN processing. With pretreatment of only RPN independent processing, although leakage current can be

suppressed, the interface defect density of the last device becomes large, and worsens electrical parameters, such as flat band voltage V_{fb} and mobility μ . With pretreatment of only RPO independent processing, although the interface defect of the last device can be lessened, since leakage current becomes large, a limitation is rash to contraction-ization of device size. On the other hand, the demerit of the aforementioned independent processing can be mutually complemented by performing RPN processing ->RPO processing or RPO processing ->RPN processing. Moreover, RPN processing ->RPO processing or RPO processing -> if RPN processing is repeated two or more times, the aforementioned complement effectiveness can be strengthened.

[0081]

Moreover, it is also possible to maintain these processings not to the inside of a substrate temperature up but to the fixed temperature for pretreatment (for example, beyond a room temperature constant temperature below membrane formation temperature), and to perform them, and it is also possible to carry out after a substrate temperature up. Fundamentally, since these pretreatments are the means for raising the engine performance and quality of the last device, they change the gestalt by the application of a device.

[0082]

It waits after RPO processing of step 204 until a substrate 4 carries out a temperature up to the predetermined membrane formation temperature of 390-440 degrees C. Heating up times are usually 1 minute - 2 minutes and 30 seconds. If allowances are in time amount in the meantime, when the cycle of the above-mentioned RPH processing (step 202) ->RPN processing (step 203) ->RPO processing (step 204) will be repeated two or more times, since the efficiency of a balking escape of gas goes up, it is desirable on a flat disposition. Moreover, it is good to prepare the nonresponsive gas supply step which supplies inert gas, such as N_2 , between RPH processing (step 202), RPN processing (step 203), and RPO processing (step 204).

[0083]

After a head end process, after substrate temperature reaches predetermined membrane formation temperature, it goes into a membrane formation process. First, the material gas which made the bulb 22 close, made the bulb 21 open, carried out control of flow of Hf-(MMP) 4 from the membrane formation feeding unit 9 with the liquid flow rate control unit 28, was made to evaporate with a carburetor 29, and was evaporated by membrane formation processing of step 205 is supplied to the substrate 4 in a reaction chamber 1. When a bulb 20 is always poured, keeping open and carrying out control of flow of the inert gas (N_2 etc.) with a massflow controller 46 from the inert gas supply unit 10, since material gas is diluted and agitated with inert gas, between the time of this material gas supply and the next RPO processings (step 206) is good. the material gas supplied from material gas supply pipe 5b and the inert gas supplied from inert gas supply pipe 5a are mixed with the feeding tubing 5 -- having -- as mixed gas -- membrane formation shower head section 6a -- **** -- it is supplied in the shape of a shower on the substrate 4 on a susceptor 2 via the hole 8 of him and a large number. By carrying out predetermined time supply of said mixed gas, HfO₂ film of predetermined thickness is formed by the heat CVD method on the substrate front face as for which reforming was carried out by the above-mentioned head end process (two or more kinds of remote plasma treatment) (step 205). After said predetermined time, while suspending supply of the material gas to a substrate 4 top by closing a bulb 21 and opening a bulb 22, material gas is exhausted through material gas by-path pipe 14a. (In addition, although supply of the material gas to a substrate 4 top stops, supply of the material gas from the membrane formation feeding unit 9 does not stop.)

[0084]

RPO processing (step 206) is started after membrane formation processing of step 205. After closing a bulb 21, a bulb 24 is opened, request time amount supply of the oxygen radical is carried out on a substrate 4 from the radical generating unit 11, impurities mixed into the film of HfO₂ film formed by membrane formation processing (step 205), such as -OH and -CH, are removed, and RPO processing is ended. In addition, there is effectiveness which controls the effect of the balking gas from the built up film deposited in the reaction chamber like a head end process in RPO processing. Moreover, since it is maintained at predetermined temperature (the same temperature as membrane formation temperature) by the heater 3 while a substrate 4 rotates, while being able to form the uniform film in a substrate side at a membrane formation process (steps 205 and 206) as well as a head end process (steps 202, 203, and 204), impurities, such as C in the formed film and H, are quickly removable to homogeneity. After said request time amount, while suspending supply of the oxygen radical to a substrate 4 top by closing a bulb 24 and opening a bulb 23, an oxygen radical is exhausted through radical by-path pipe 14b. (In addition, although supply of the oxygen radical to a substrate 4 top stops, supply of the oxygen radical from the radical generating unit 11

does not stop.)

[0085]

This is repeated two or more times by making the above-mentioned membrane formation processing step 205 and the RPO processing step 206 into 1 cycle. By this cycle processing, mixing of CH and OH can form HfO₂ film of very little predetermined thickness. Moreover, there is effectiveness which fully controls the effect of the balking gas from the built up film deposited in the reaction chamber like a head end process in this cycle processing (especially RPO processing). That is, the effect of the balking gas from the built up film deposited in the reaction chamber can be further controlled by performing both two or more kinds of remote plasma treatment in a head end process, and the above-mentioned cycle processing in a membrane formation process. In addition, it is good to prepare the nonresponsive gas supply step which supplies inert gas, such as N₂, between the membrane formation processing step 205 and the RPO processing step 206.

[0086]

The merit which repeats the membrane formation processing step 205 and the RPO processing step 206 two or more times here is as follows. If RPO processing is carried out after it is thick at a time, for example, forming 100Å of HfO₂ film in it when carrying out RPO processing (impurity removal processing of C, H, etc.) to HfO₂ film formed with sufficient coverage to the trench, an oxygen radical will become is hard to be supplied to the part in the inner part of a slot. This is because C in the film deposited on the outskirts of an entry of a slot, H, and the probability to react become high, and there are also many the amounts of part impurities, so the amount of radicals which reaches the part in the inner part of a slot relatively becomes less with thickness as thick as 100Å in the process which reaches to the part in the inner part of an oxygen radical fang furrow. Therefore, it becomes difficult to perform uniform C and H removal for a short time.

[0087]

On the other hand, in case HfO₂ 100Å film is formed, when performing HfO₂ film formation → RPO processing in a step, for example, 7 times, what is necessary will be to carry out RPO processing as C and H removal processing only about HfO₂ film per about 15Å. In this case, since C in the film deposited on the outskirts of an entry of an oxygen radical fang furrow, H, and the probability to react do not become high, a radical will also reach the part in the inner part of a slot at homogeneity (since [that thickness is as thin as 15Å] there are also few those amounts of part impurities). Therefore, uniform C and H removal can be performed in a short time. Moreover, since it is between membrane formation of HfO₂ film and the RPO processing which is effective in removing the balking gas from the built up film deposited in the reaction chamber will be repeated two or more times when repeating HfO₂ film formation → RPO processing two or more times, the balking gas-removal effectiveness from a built up film will increase.

[0088]

In addition, when Hf-(MMP) 4 were used for the desirable conditions in a membrane formation process as a raw material, as processing temperature was mentioned above, 390-440 degrees C and a pressure are about 100Pa or less. Moreover, the desirable conditions in RPO down stream processing after a membrane formation process are [100sccm(s) and the inert gas Ar flow rate of O₂ flow rate of the for / temperature / processing / about 100-1000Pa and for radical formation in 390-440 degrees C and a pressure range] 1slm (s). In addition, it is desirable to perform a membrane formation process and a RPO process at abbreviation same temperature (as for the laying temperature of a heater, it is desirable to suppose that it is fixed, without changing). By not producing the temperature fluctuation in a reaction chamber, this is because it is hard coming to generate the particle by the thermal expansion of edge strips, such as the shower head and a susceptor, and elutriation (metal contamination) of the metal from metal components can be controlled.

[0089]

After HfO₂ film of predetermined thickness is formed on a substrate of cycle processing of the above-mentioned membrane formation process 205, i.e., a membrane formation processing step, and the RPO processing step 206, a substrate is taken out out of equipment (step 207).

[0090]

In order to compare with the process flow of the gestalt of the 1st operation, the process-flow Fig. of the conventional example is shown in drawing 2 . In the conventional example, although inert gas (N₂ etc.) was only supplied into the substrate temperature up to the substrate (step 208), into the substrate temperature up, RPH processing is carried out, RPN processing is carried out after that, and RPO processing is carried out after that in the gestalt of this operation (steps 202, 203, and 204). Therefore, with the gestalt of this operation, since the substrate heating up time of a process is conventionally used for the substrate surface treatment step by two or more kinds of remote plasma treatment added newly, while controlling the effect of the balking gas from the built up film deposited in the reaction chamber, without reducing productivity, the

surface smoothness of a CVD thin film can be raised. Moreover, in the conventional example, although membrane formation processing (step 205) and RPO processing (step 206) were only performed once, since membrane formation processing (step 205) and RPO processing (step 206) are repeated two or more times, while being able to raise the amount of removal of impurities, such as C in the deposited film, and H, with the gestalt of this operation, the effect of the balking gas from a built up film can fully be controlled. Especially, with this operation gestalt, the effect of the balking gas from a built up film can be further controlled by having combined the cycle processing which repeats two or more kinds of remote plasma treatment (steps 202, 203, and 204), and membrane formation processing (step 205) and RPO processing (step 206).

[0091]

Moreover, since HfO₂ film uses for and forms the heat CVD method, unlike the film formed by the ALD method, it becomes good [membraneous quality]. That is, although it forms one atomic layer of film at a time, in order to form membranes at low temperature from the beginning to the last, there are many amounts of impurities incorporated in the film, and membraneous quality is bad [processing temperature and the pressure of ALD (Atomic Layer Deposition) are low, and]. On the other hand, with the gestalt of this operation, in a membrane formation process, since processing temperature and a pressure are made to carry out multiple-times formation of the thin film (about 0.5-30Å) rather than ALD using a high heat CVD reaction, it is more precise than ALD and the good film of membraneous quality is obtained.

[0092]

It is desirable that it is made to perform the nonresponsive gas supply step which supplies nonresponsive gas between supply of material gas and supply of an oxygen radical at a membrane formation process. Also by the head end process By the way, RPH processing, As for the thing with desirable it being made to perform the nonresponsive gas supply step which supplies nonresponsive gas between RPN processing and RPO processing, it is desirable but as above-mentioned that it is made to perform the nonresponsive gas supply step which supplies nonresponsive gas also between a head end process and a membrane formation process further. In addition, since it is continuing supplying inert gas N₂ through all processes, in the condition (condition which exhausted both material gas and a radical from the by-path pipe 14) which suspended both supply of the material gas into a reaction chamber 1, and supply of a radical, then a reaction chamber, only N₂ which is inert gas automatically will flow, and it becomes a nonresponsive gas supply step automatically.

[0093]

Moreover, in a membrane formation process, supplying nonresponsive gas between supply of material gas and supply of an oxygen radical is based on a (nonresponsive gas supply process) and the following reason. If nonresponsive gas (inert gas, such as N₂, Ar, and helium) is supplied before supplying an oxygen radical after material gas supply While the material gas in the ambient atmosphere in the reaction chamber at the time of supplying an oxygen radical after material gas supply by supply of inert gas is removable After oxygen radical supply, if nonresponsive gas (inert gas, such as N₂, Ar, and helium) is supplied before supplying material gas, the oxygen radical in the ambient atmosphere in the reaction chamber at the time of supplying material gas after oxygen radical supply by supply of inert gas is removable. That is, material gas and an oxygen radical can be prevented from existing in a reaction chamber at coincidence, consequently generating of particle can be prevented.

[0094]

Moreover, it twists the shower head 6 to the following reason that a batch is in membrane formation shower head section 6a and radical shower head section 6b. A reaction of the raw material and oxygen radical which are sticking to the interior of the shower head 6 forms a built up film also in the interior of the shower head 6. By dividing the shower head 6 with which material gas and an oxygen radical are supplied, it can prevent effectively that a raw material and an oxygen radical react, and formation of a built up film can be controlled.

[0095]

moreover, the thing for which the shower head 6 is divided -- in addition, when passing inert gas to the radical supply pipe 13 and radical shower head section 6b and passing a sink and an oxygen radical to a substrate 4 from the inert gas supply unit which is not illustrated when passing material gas to a substrate 4 further, it is good to pass inert gas from the inert gas supply unit 10 to the feeding tubing 5 and membrane formation shower head section 6a. In addition, as for the radical supply pipe 13, the inert gas supply unit which supplies inert gas to radical shower head section 6b and the feeding tubing 5, and the inert gas supply unit that supplies inert gas to membrane formation shower head section 6a, considering as common use is

desirable. Thus, if inert gas is passed to the radical supply pipe 13 of the side which is not used at a membrane formation process and a removal process, respectively, shower head section 6b, the feeding tubing 5, and shower head section 6a, the built up film formation to the feeding tubing 5, radical supply pipe 13, and shower head 6 interior can be controlled still more effectively.

[0096]

Moreover, not stopping the oxygen radical/material gas used at degree process during supply to the reaction chamber of material gas/oxygen radical, but trying to exhaust from a by-path pipe 14 is based on the following reason. Preparation is required for supply of material gas/oxygen radical, and all require time amount by supply initiation. Therefore, during processing, supply of material gas/oxygen radical is exhausted from a by-path pipe 14, when always continuing supplying and not using it, without stopping. Only by this switching bulbs 21-24 at the time of use, supply to the reaction chamber of material gas/oxygen radical can be started immediately, and a throughput can be raised.

[0097]

Moreover, while the substrate processor is working, in a reaction chamber 1, it is good to always supply inert gas (N₂, Ar, helium, etc.). A bulb 20 is specifically opened from before substrate conveyance, and it is made to carry out the firm gas of the inert gas into a reaction chamber 1 from the inert gas supply unit 10. Passing inert gas also at the time of oxygen radical supply at the time of material gas supply at the time of a substrate temperature up at the time of substrate conveyance is always continued as well as the time of heating after a substrate temperature up. Thereby, the inside of a reaction chamber can always be made into the purge condition by inert gas, and the back diffusion of electrons to the reaction chamber of the material gas adhering to adhesion in the substrate of a particle metallurgy group pollutant, exhaust-port 7a, or an exhaust pipe 7 and the back diffusion of electrons into the reaction chamber of the oil from the vacuum pump which is not illustrated can be prevented.

[0098]

Moreover, although the gestalt of operation mentioned above explained how to perform a head end process into a temperature up, it is also possible for it to be made to perform a part of head end process and membrane formation process into a temperature up. For example, it is also possible to perform initial membrane formation with a head end process into a temperature up, and to perform this membrane formation after a temperature up. In this case, after making material gas adsorb on a substrate in the condition that it is still unreacted, it is made to produce a membrane formation reaction compulsorily by performing RPO processing in initial membrane formation. For example, it is also possible to perform [RPH processing -> RPN processing -> RPO processing] (pretreatment) -> [material gas supply -> RPO processing] (initial membrane formation) into a temperature up, and to perform a [material gas supply -> RPO processing] xn cycle (for it to be n cycle ***** processing about material gas supply and RPO processing) as this membrane formation after a temperature up. Moreover, it is also possible to perform a [RPH processing -> RPN processing -> RPO processing] (pretreatment) -> [material gas supply -> RPO processing] xn cycle (initial membrane formation), and to perform a [material gas supply -> RPO processing] xn cycle (this membrane formation) after a temperature up into a temperature up.

[0099]

Moreover, although oxygen O₂ was used for generating an oxygen radical with the gestalt of operation mentioned above, oxygen content gas, such as N₂O, and NO, O₃, can be used in addition to O₂. After being activated by the radical generating unit 11 like [NO] O₂ as N₂O and generating an oxygen radical, a reaction chamber 1 is supplied. However, a reaction chamber 1 may be supplied as it is, without being activated about N₂O and O₃. This is because an oxygen radical is generated by heat in a reaction chamber 1 after supply although supplied without making it activated, so the oxygen radical will be substantially supplied to the substrate. Therefore, it is contained also when supplying as it is, without activating [*****] N₂O and O₃ when supplying the oxygen radical of this invention on a substrate.

[0100]

Moreover, although the gestalt of operation mentioned above explained the case where HfO₂ film of an amorphous condition was formed, also when forming the amorphous Hf silicate film, it can apply. Furthermore, it is applicable also to film (for example, the TiN film, the TaN film, TiO₂ film, SiO₂ film, 2Oaluminum3 film, etc.) of other classes, such as metal oxide films, such as 2OTa5 film and ZrO₂ film, and metal membranes, such as Ru film.

[0101]

Moreover, although the gestalt of operation mentioned above explained the case where membranes were mainly formed using a heat CVD method, also when forming membranes using the ALD method, it can

apply. For example, it is also possible to perform [RPN processing ->RPO processing] (pretreatment) into a temperature up, and to perform a [material gas supply ->RPO processing] xn cycle (processing which forms membranes by the n cycle repeat ALD method in material gas supply and RPO processing) after a temperature up.

[0102]

In addition, although the gestalt of operation mentioned above explained the case where a dashboard 15 divided the shower head 6 into membrane formation shower head section 6a and radical shower head section 6b, and material gas and the activation gas containing a radical were supplied from the respectively separate shower head A dashboard is taken, the membrane formation shower head section and the radical shower head section are considered as common use, and you may make it supply material gas and the activation gas containing a radical from the same shower head 6, as shown in drawing 7.

[0103]

Thus, material gas supplied to a substrate 4 in the case of membrane formation processing and RPO processing after membrane formation, If the activation gas containing the radical supplied to a substrate 4 in the case of the RPH processing as a head end process, RPN processing, and RPO processing is supplied from the shower head 6 used as the same feed hopper The foreign matter (source of particle) adhering to the shower head 6 interior can be covered and coated with HfO₂ film, and it can control that a foreign matter falls on a substrate 4. Moreover, the film by which coating was carried out to the shower head 6 interior is exposed to the activation gas which contains a radical after coating, and can reduce sharply the amount of mixing of impurities, such as C and H, contained in the coating film of the shower head 6 interior by this. Moreover, although the by-product and cleaning gas which remained to the inside of a reaction chamber 1 or the shower head 6 interior are adsorbing when the inside of a reaction chamber 1 is cleaned by the gas containing Cl(s), such as ClF₃, (this is called cleaning residue), the cleaning residue which remained to this shower head 6 interior is effectively removable by sharing the feed hopper of material gas and the activation gas containing a radical with an operation of the activation gas containing a radical.

[0104]

Moreover, you may be what was not limited to a silicon substrate but attached SiO₂ film thinly on the surface of the silicon substrate as a substrate of membrane formation, the thing which attached Si₃N₄ film to the front face of a silicon substrate thinly.

[0105]

The cluster equipment configuration in this operation gestalt is shown in drawing 3.

[0106]

Cluster equipment is equipped with the substrate conveyance room 40 in which the substrate carrier robot 41 was formed, the load lock chamber 42 which carries in / takes out a substrate to equipment, the 1st reaction chamber 43 which carries out substrate surface treatment (RCA washing etc.), the 2nd reaction chamber 44 which performs membrane formation of pretreatment and HfO₂ film to the substrate shown in drawing 4, and the 3rd reaction chamber 45 which forms an electrode on a thin film. Among these, the 2nd reaction chamber 44 is equivalent to the reaction chamber 1 shown in drawing 4.

[0107]

Conventionally, by the cluster equipment configuration, substrate surface treatment processing of substrate surface treatment, such as RCA washing, acid nitriding treatment, etc. was performed in the 1st reaction chamber 43, HfO₂ film was formed in the 2nd reaction chamber 44, and the electrode was formed in the 3rd reaction chamber 45. Moreover, about substrate surface treatment processing of substrate surface treatment, such as RCA washing performed in the 1st reaction chamber 43, acid nitriding treatment, etc., it might be carried out in a different reaction chamber.

On the other hand, after carrying in a substrate to a load lock chamber 42 from the outside of equipment according to the gestalt of this operation, Substrate surface treatment (processing which removes the natural oxidation film metallurgy group pollutant formed in the substrate front face), such as RCA washing, is performed in the 1st reaction chamber 43. In the 2nd reaction chamber 44 After performing RPH processing, RPN processing, and RPO processing as a head end process, Repeat HfO₂ film membrane formation processing and RPO processing (impurity removal processing) as a membrane formation process, and HfO₂ film formation of predetermined thickness is performed (RPH processing ->RPN processing ->RPO processing -> [membrane formation processing ->RPO processing] xn cycle). An electrode is formed in the 3rd reaction chamber 45 (poly-Si thin film formation and heat annealing treatment). And the substrate in which the electrode was formed is taken out out of equipment from a load lock chamber 42.

[0108]

Since substrate surface treatment processing is performed as a head end process by this invention as mentioned above in the reaction chamber which formed the thin film conventionally just before thin film formation (the head end process and the membrane formation process are performed continuously in the reaction-of-identity interior of a room), Resoiling on the front face of a substrate can be suppressed to the minimum, and there is a merit of not applying much time amount or energy to the reforming processing on the front face of a substrate like before, or not resoiling during substrate conveyance. Moreover, since the remote plasma unit used at a head end process and a membrane formation process is sharable while the chambers which perform a head end process are reducible, the footprint (installation area) of equipment can be decreased and equipment cost can also be reduced.

[0109]

Moreover, since a head end process and a membrane formation process are performed in the same reaction chamber, it can pretreat using the conventional substrate heating time in the reaction chamber concerned. Therefore, even if it centralizes these two processings on one reaction chamber, it does not become the factor of a baton rise.

Moreover, since a substrate is pretreated (for example, the Takakiyo purification processing of RPH etc.) and film, such as SiO₂, SiN, or SiON, can be immediately formed in a substrate front face after that by performing a head end process and a membrane formation process in the same reaction chamber, formation of a quality volume phase is possible.

[0110]

In addition, when performing the membrane formation process which repeats the head end process and membrane formation processing containing RPH, and RPO processing two or more times in the same reaction chamber, even if it performs N₂ purge after a membrane formation process In the reaction chamber, the oxygen in the case of the RPO processing performed after membrane formation processing etc. remains, and it reacts with the hydrogen active species supplied by the RPH processing in the head end process at the time of this residual oxygen processing the following substrate. By moisture occurring in the reaction chamber concerned and the metal member in a reaction chamber oxidizing by this, and continuing RPH processing beyond predetermined time, although the problem which a metal pollutant generates can be considered, this metal pollutant can be removed and this problem can be avoided.

[0111]

By the way, although an equivalent for RCA washing may be carried out in advance by the substrate before processing with cluster equipment, when the natural oxidation film is polluted in this case by the ambient atmosphere which it is slightly formed and is dealt with, a smell can also delete the 1st reaction chamber 43 which performs substrate surface treatment (RCA washing etc.) further in the above-mentioned cluster equipment. In this case, before performing RPH processing, RPN processing, and RPO processing as a head end process in the 2nd reaction chamber 44, a substrate surface treatment process (processing which removes the natural oxidation film metallurgy group pollutant formed in the substrate front face) will be performed. That is, a substrate surface treatment process, a head end process, and membrane formation down stream processing will be continuously performed in one reaction chamber.

[0112]

As processing performed at a substrate surface treatment process, RPDC (remote plasma dry cleaning) processing is desirable. Here, RPDC processing is remote plasma dry-cleaning processing which removes the natural oxidation film metallurgy group pollutant formed in the substrate front face by supplying the radical generated by being activated using the plasma in the remote plasma unit in which cleaning gas (Cl₂ grade) was formed to the reaction chamber exterior to the substrate in a reaction chamber.

[0113]

The processing performed in the 2nd reaction chamber 44 is as follows. Namely, after performing RPDC processing, using Cl₂ grade as a substrate surface treatment process, RPH processing, RPN processing, and RPO processing are performed as a head end process. After that, Membrane formation processing and RPO processing (impurity removal processing) will be repeated as a membrane formation process, and the thin film of predetermined thickness will be formed (RPDC processing ->RPH processing ->RPN processing ->RPO processing -> [membrane formation processing ->RPO processing] xn cycle). In addition, by performing RPH processing after RPDC processing, the residue of Cl₂ in RPDC processing can be removed, and the organic substance and the natural oxidation film can fully be removed from a substrate front face. Therefore, as for after RPDC, it is desirable to perform RPH processing.

[0114]

As mentioned above, delete the 1st reaction chamber 43 which performs substrate surface treatment

processes (RCA washing etc.), and it sets in the reaction chamber which performs a head end process and a membrane formation process. Since the substrate surface treatment process is performed just before the head end process (substrate surface treatment, pretreatment, and membrane formation processing are performed continuously in the reaction-of-identity interior of a room), resoiling on the front face of a substrate can be suppressed to the minimum, and there is a merit of not resoiling during substrate conveyance. Moreover, since the remote plasma unit used by substrate surface preparation, pretreatment, and membrane formation processing is sharable while the chambers which perform substrate surface preparation are reducible, the footprint of equipment can be decreased and equipment cost can also be reduced.

[0115]

As mentioned above, although the gestalt of operation of this invention was explained, following (1) - (8) is considered as a modification of the flow of effective processing. A series of processings bundled with { } show the processing performed in the same reaction chamber during the following explanation.

(1) {RPH or RPCI->RPN->RPO-> membrane formation}

As pretreatment, it is made to perform RPH processing or RPCI processing, RPN processing, and RPO processing in this order. RPCI is chlorine pretreatment which activates and supplies the gas which contains chlorine to a substrate here. Moreover, membrane formation corresponds to the membrane formation process mentioned above, and is specifically equivalent to x(material gas supply -> activation gas supply) n cycle (following, the same). These processings are performed in the same reaction chamber 44, for example, the 2nd reaction chamber.

[0116]

(2) {RPH or RPCI->RPO->RPN-> membrane formation}

As pretreatment, it is made to perform RPH processing or RPCI processing, RPO processing, and RPN processing in this order. These processings are performed in the same reaction chamber 44, for example, the 2nd reaction chamber.

[0117]

(3) {RPH or RPCI->(RPN->RPO) xn-> membrane formation}

As pretreatment, it is made to perform RPH processing or RPCI processing, and (RPN processing -> RPO processing) xn cycle in this order. These processings are performed in the same reaction chamber 44, for example, the 2nd reaction chamber.

[0118]

(4) {RPH or RPCI->(RPO->RPN) xn-> membrane formation}

As pretreatment, RPH processing or RPCI processing, and (RPO processing -> RPN processing) xn cycle will be performed in this order. These processings are performed in the same reaction chamber 44, for example, the 2nd reaction chamber.

[0119]

(5) {RCA washing or RPDC} -> {(RPN->RPO) -> membrane formation}

RCA washing or RPDC (natural oxidation film removal) processing is performed first in the 1st reaction chamber 43, and RPN processing and RPO processing are performed and it is made to form membranes after that as pretreatment subsequently to this order in the 2nd reaction chamber 44.

[0120]

(6) {RCA washing or RPDC} -> {(RPO->RPN) -> membrane formation}

RCA washing or RPDC (natural oxidation film removal) is performed first in the 1st reaction chamber 43, and RPO processing and RPN processing are performed as pretreatment, and it is made to form membranes after that subsequently to this order in the 2nd reaction chamber 44.

[0121]

(7) {RCA washing or RPDC} -> {(RPN->RPO) xn-> membrane formation}

RCA washing or RPDC (natural oxidation film removal) is performed first in the 1st reaction chamber 43, and, subsequently to this order, RPN processing and RPO processing are formed n cycle repeat and after that as pretreatment in the 2nd reaction chamber 44.

[0122]

(8) {RCA washing or RPDC} -> {(RPO->RPN) xn-> membrane formation}

RCA washing or RPDC (natural oxidation film removal) is performed first in the 1st reaction chamber 43, and, subsequently to this order, RPO processing and RPN processing are formed n cycle repeat and after that as pretreatment in the 2nd reaction chamber 44.

[0123]

(9) {(RPO->RPH or RPCI) xn-> membrane formation}

The layer which incorporated the metal pollutant is formed as pretreatment, and it is made to perform processing which removes and carries out oxygen termination of it. That is, SiO₂ film containing a metal is formed on a substrate, removing pollutants, such as the organic substance, by RPO processing to the substrate which has organic substance contamination metallurgy group contamination etc. first. Subsequently, RPH processing (or RPH processing) removes SiO₂ film containing the metal. In addition, SiO₂ film which contains a metal at this time is easily removable. This is considered because SiO₂ film containing a metal is in an amorphous condition. And a metal, the organic substance, etc. which have entered the interior from the front face of a substrate are removable by repeating the process of these RPO processing ->RPH processings (or RPH processing).

[0124]

[Effect of the Invention]

While being able to control effectively and efficiently the effect of the balking gas from the built up film deposited in the reaction chamber according to this invention, an incubation time can be reduced and the surface smoothness of a thin film can be raised. Moreover, the great effort and the costs which were spent to the cure of the balking gas from a built up film until now can be reduced sharply, and the reforming processing on the front face of a substrate as a head end process can be simplified. Moreover, the reforming processing on the front face of a substrate can be collected to an MOCVD system, and a production cost can be reduced sharply.

[0125]

Moreover, according to this invention, since a membrane formation process can be performed succeeding immediately after a head end process, resoiling on the front face of a substrate defecated with pretreatment can be prevented. Moreover, a production cost is sharply reducible.

[0126]

Moreover, while controlling the effect of the balking gas from a built up film according to this invention, without reducing productivity, an incubation time is controlled and the surface smoothness of the film to form can be improved.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a process-flow Fig. by the gestalt of operation.

[Drawing 2] It is the flow Fig. of the process by the conventional example.

[Drawing 3] It is the conceptual diagram showing the cluster equipment configuration in the gestalt of operation.

[Drawing 4] It is the outline explanatory view of the reaction chamber by the gestalt of operation.

[Drawing 5] It is drawing which illustrated the configuration of the upstream of the radical generating unit in drawing 4.

[Drawing 6] It is the conceptual explanatory view of the CVD reaction chamber of the conventional example.

[Drawing 7] It is the outline explanatory view of the reaction chamber by the modification of the gestalt of operation.

[Description of Notations]

1 Reaction Chamber

3 Heater

4 Substrate

5 Feeding Tubing

6 Shower Head (Feed Hopper)

6a Membrane formation shower head section (material gas feed hopper)

6b Radical shower head section (activation gas supply opening)

7a Exhaust port

9 Membrane Formation Feeding Unit

10 Inert Gas Supply Unit

11 Radical Generating Unit

13 Radical Supply Pipe

25 Control Unit

20-24 Bulb

[Translation done.]

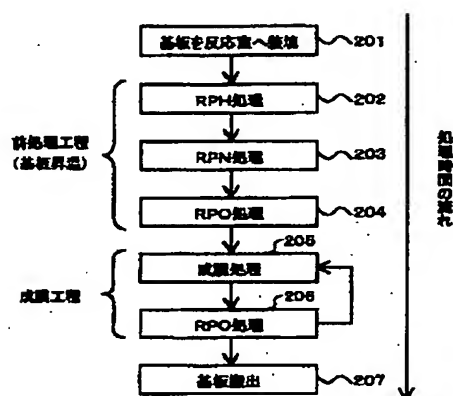
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

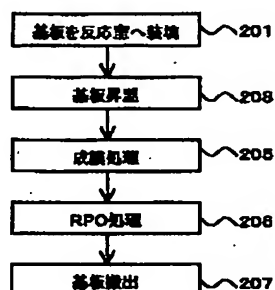
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

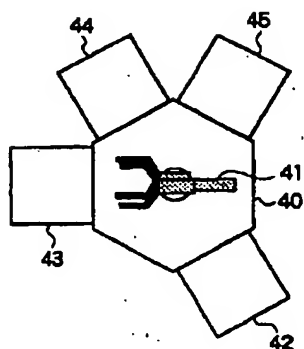
[Drawing 1]



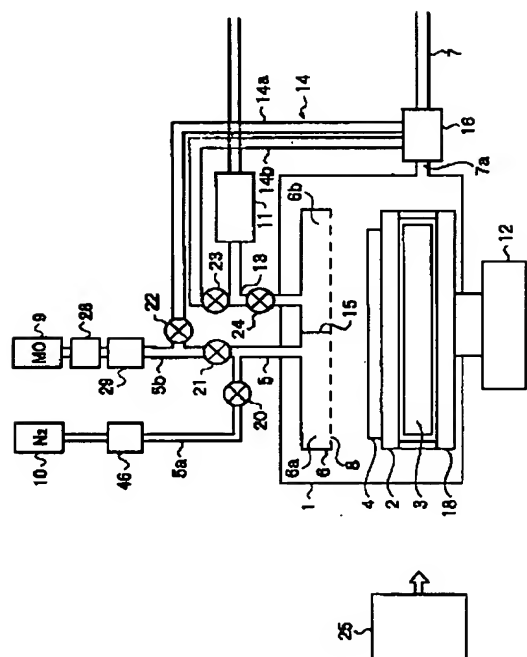
[Drawing 2]



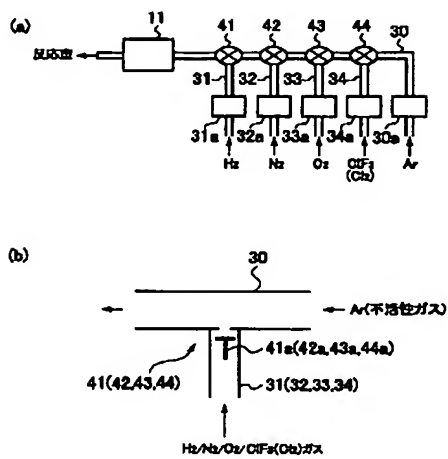
[Drawing 3]



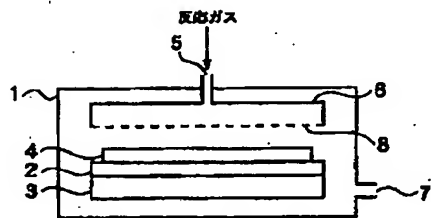
[Drawing 4]



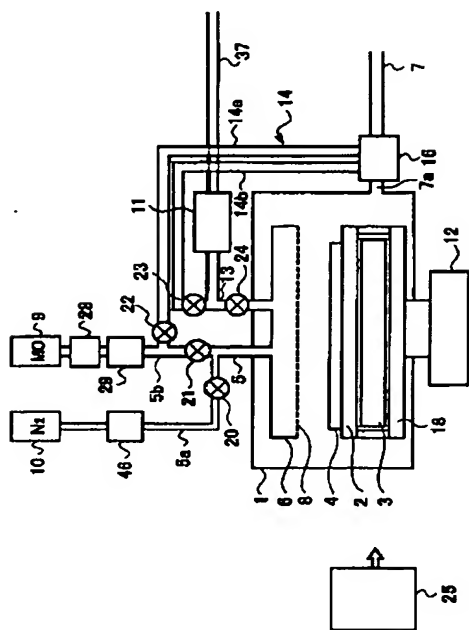
[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-6699

(P2004-6699A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H01L 21/316	H01L 21/316 X	4K030
C23C 16/02	C23C 16/02	4M104
H01L 21/28	H01L 21/28 B	5F045
H01L 21/285	H01L 21/285 C	5F058
H01L 21/31	H01L 21/31 B	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2003-63337 (P2003-63337)	(71) 出願人	000001122
(22) 出願日	平成15年3月10日 (2003. 3. 10)		株式会社日立国際電気
(31) 優先権主張番号	特願2002-124173 (P2002-124173)		東京都中野区東中野三丁目14番20号
(32) 優先日	平成14年4月25日 (2002. 4. 25)	(74) 代理人	100090136
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 油井 透
		(74) 代理人	100091362
			弁理士 阿仁屋 節雄
		(74) 代理人	100105256
			弁理士 滑野 仁
		(72) 発明者	浅井 優幸
			東京都中野区東中野三丁目14番20号
			株式会社日立国際電気内
		(72) 発明者	堀井 貞義
			東京都中野区東中野三丁目14番20号
			株式会社日立国際電気内

最終頁に続く

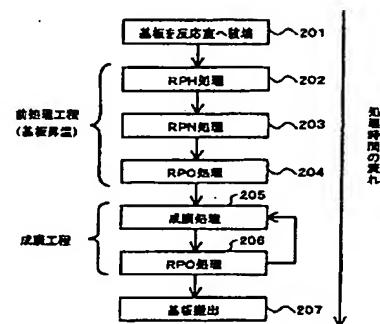
(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法及び基板処理装置

(57) 【要約】

【課題】 反応室内に堆積した累積膜からの離脱ガスの影響を効果的、効率的に抑制するとともに、インキュベーションタイムを低減し、薄膜の平坦性を向上させる。

【解決手段】 半導体装置の製造方法は、前処理工程と成膜工程とを含む。前処理工程は、基板温度を成膜温度まで昇温させる基板昇温の途中で、水素ラジカルを基板上に供給するRPH（リモートプラズマ水素化）処理を行い（202）、その後、窒素ラジカルを基板上に供給するRPN（リモートプラズマ窒化）処理を行い（203）、その後、酸素ラジカルを基板上に供給するRPO（リモートプラズマ酸化）処理を行う（204）。成膜工程は、基板温度を成膜温度まで昇温後、熱CVD法により基板上に原料ガスを供給して成膜処理した後（205）、RPO処理を行う（206）。この成膜工程では、基板上への成膜原料供給とRPO処理を複数回繰り返すとい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

自然酸化膜を除去した基板に対して、窒素を含むガスを活性化して供給する窒素前処理工程と、酸素を含むガスを活性化して供給する酸素前処理工程とを含む前処理工程と、この前処理工程の後に、前記基板上に金属薄膜又は金属酸化薄膜を形成する成膜工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】

基板に対して、水素を含むガスを活性化して供給する水素前処理工程または塩素を含むガスを活性化して供給する塩素前処理工程と、窒素を含むガスを活性化して供給する窒素前処理工程と、酸素を含むガスを活性化して供給する酸素前処理工程とを含む前処理工程と

10

、この前処理工程の後に、前記基板上に金属薄膜または金属酸化薄膜を形成する成膜工程とを有し、前記前処理工程と成膜工程とを同一反応室内で行うことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 3】

基板に対して、ガスを活性化して供給する前処理工程と、この前処理工程の後に、前記基板上に金属薄膜または金属酸化薄膜を形成する成膜工程とを有し、前記前処理工程は、成膜工程において原料ガスを供給する前であって、基板温度を成膜温度まで上昇させる基板昇温の途中に行うことを特徴とする半導体装置の製造方法。

20

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 の何れか記載の半導体装置の製造方法において、前記成膜工程では、前記基板に対して原料ガスを供給する原料ガス供給工程と、この原料ガス供給工程後にガスを活性化して供給する活性化ガス供給工程と、を複数回繰り返すことにより、所望の膜厚を有する薄膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 5】

基板を処理する反応室と、反応室内の基板を加熱するヒータと、反応室内に原料ガスを供給する原料ガス供給口と、水素または塩素を含むガスと、窒素を含むガスと、酸素を含むガスと、をそれぞれ活性化するガス活性化ユニットと、ガス活性化ユニットにて活性化させたガスを反応室内に供給する活性化ガス供給口と、ヒータにより基板を加熱して基板温度が成膜温度よりも低い状態で前記活性化させたガスを、反応室内の基板に対して一種類ずつ連続して供給するよう制御すると共に、基板温度を成膜温度まで昇温した後、反応室内の基板に対して成膜を行うための原料ガスを供給し、その後に活性化させたガスを供給するよう制御する制御手段とを備えたことを特徴とする基板処理装置。

30

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、基板上に薄膜を形成する半導体装置の製造方法及び基板処理装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

半導体製造工程の 1 つに基板（シリコンウェハやガラスなどをベースとする微細な電気回路のパターンが形成された被処理基板）の表面に所定の成膜処理を行う CVD（Chemical Vapor Deposition）工程がある。これは、気密な反応室に基

50

板を装填し、室内に設けた加熱手段により基板を加熱し、原料ガスを基板上に導入しながら化学反応を起こし、基板上に設けた微細な電気回路のパターン上に薄膜を均一に形成するものである。このような反応室では、薄膜は基板以外の構造物へも形成される。これを累積膜と呼ぶこととする。図6に示すCVD装置では、反応室1内にシャワーヘッド6とサセプタ2を設け、サセプタ2上に基板4を載置している。原料ガスは、シャワーヘッド6に接続された原料供給管5を通して反応室1内へ導入され、シャワーヘッド6に設けた多数の孔8より基板4上に供給される。基板4上に供給されたガスは、排気管7を通して排気処理される。基板4はサセプタ2の下方に設けたヒータ3によって加熱される。尚、累積膜は、処理した基板枚数の増加、すなわち処理回数の増加に伴って、シャワーヘッド6やサセプタ2上等の基板周辺の構造物に累積して堆積される。

10

【0003】

このようなCVD装置として、成膜原料に有機化学材料を使ってアモルファス HfO_2 膜やアモルファス Hf シリケート膜（以下 a-HfO 膜と略す）や、アモルファス Ta_2O_5 膜（以下 a-TaO 膜と略す）や、アモルファス Ru 膜やアモルファス RuO_2 膜（以下 a-Ru 膜と略す）を形成できるMOCVD（Metal Organic Chemical Vapor Deposition）法を用いたCVD装置がある。

【0004】

成膜原料としては、 a-HfO 膜の成膜の場合、 $\text{Hf}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_4$ （以下、 Hf-(OtBu)_4 と略す）、 $\text{Hf}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]_4$ （以下、 Hf-(MMP)_4 と略す（但し、MMP：1メトキシ-2-メチル-2-プロポキシ））、 $\text{Hf}[\text{O-Si}(\text{CH}_3)]_4$ （以下、 Hf-(OSi)_4 と略す）などが、 a-TaO 膜の成膜の場合、 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ （以下 PETa と略す）などが、 a-Ru 膜の成膜の場合、 $\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2$ （以下、 Ru(EtCp)_2 と略す）などが使用されている。

20

【0005】

このなかで、例えば Hf-(OtBu)_4 、 Hf-(MMP)_4 、 PETa 、 Ru(EtCp)_2 など、多くの有機材料は常温常圧において液相である。このため、これらの有機液体原料は加熱して蒸気圧により気体に変換して利用されている。

【特許文献1】

特開2001-237397号公報（第4-7頁、第5図）

30

【特許文献2】

特開2000-235962号公報（第3頁、第1図）

【特許文献3】

特開平7-217672号公報（第6-8頁、第1図）

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

上記のようなMOCVD装置の反応室内には常に累積膜が堆積しており、この累積膜から常に離脱ガスとして H_2 、 H_2O 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 などが出てきている。これは、従来のMOCVD法でカバレッジよく堆積した a-HfO 膜、 a-TaO 膜、 a-Ru 膜などの薄膜中には不純物としてC、H、OH等が多量に含まれているためである。これらの離脱ガスのうち、被処理基板に対して H_2O は極めて重大な影響を与える。例えば、被処理基板がSi基板である場合は、 H_2O はその表面を Si-OH 、 SiO_x （ $x < 2$ ）などの低品質な酸化物、あるいは水酸化物に改質するため、最終的な生産物である半導体デバイスの特性を著しく劣化させる要因となっており、大きな問題となっている。

40

【0007】

現状、このような憂慮すべき事象を避けるために、Si基板表面に窒化、酸化、酸窒化、CVD-TiN処理などの基板表面改質処理を事前に施して H_2O に対するバリア層を形成するなどして、MOCVD反応室における H_2O の悪影響や、MOCVD薄膜に含まれる X-OH （ $\text{X}=\text{Hf}$ 、 Zr 、 Ta 、 Ru など）から離脱して発生する H_2O の悪影響を軽減するために多大な労力と費用が費やされている。

50

【0008】

また、上記のようなMOCVD法を用いて堆積される薄膜は、膜表面の平坦性が得られ難いという問題がある。特に、薄膜の堆積速度を表面反応律速で決める場合のMOCVD法においては、上記問題が顕著になる。表面反応律速では、基板表面で薄膜が堆積を開始するのに時間的な遅れが生じることがわかっている。この時間はインキュベーションタイムと呼ばれている。このインキュベーションタイムの間に、基板上で島状の堆積が行なわれるという核形成過程があり、この核発生過程で凹凸が形成されて薄膜の平坦性が失われてしまうと考えられている。

このような薄膜表面の平坦性は、最終生産物である半導体デバイス製品の信頼性を低下させる要因となり、デバイスサイズ縮小に伴って大きな問題となってきた。

10

【0009】

本発明の課題は、MOCVD装置の反応室内に堆積した累積膜からの離脱ガスの影響を効果的、効率的に抑制するとともに、インキュベーションタイムを低減し、薄膜の平坦性を向上させることが可能な半導体装置の製造方法及び基板処理装置を提供することにある。また本発明の課題は、従来、前述の憂慮すべき事象に対して費やされていた多大な労力や費用を大幅に削減し、基板表面の改質処理を簡素化してMOCVD装置へ集約し、生産コストを大幅に削減できる半導体装置の製造方法及び基板処理装置を提供することにある。また本発明の課題は、生産性を低下させることなく、MOCVD装置の反応室内に堆積した累積膜からの離脱ガスの影響を抑制し、薄膜の平坦性を向上させることが可能な半導体装置の製造方法及び基板処理装置を提供することにある。

20

【0010】

【課題を解決するための手段】

第1の発明は、自然酸化膜を除去した基板に対して、窒素(N)を含むガスを活性化して供給する窒素前処理工程と、酸素(O)を含むガスを活性化して供給する酸素前処理工程とを含む前処理工程と、この前処理工程の後に、前記基板上に金属薄膜又は金属酸化薄膜を形成する成膜工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法である。前処理工程を行うことにより、累積膜からの離脱ガスの影響を効果的、効率的に抑制できるとともに、インキュベーションタイムを低減し、成膜工程で形成する膜の平坦性を向上できる。また前処理工程は、窒素前処理工程と酸素前処理工程とを含むから、窒素前処理または酸素前処理のみを単独で行う場合に比べると、半導体装置の品質を向上できる。即ち、窒素前処理(例えば、後述するRPN処理)のみの前処理では、リーク電流を抑えることはできるが、最終デバイスの界面欠陥密度が大きくなり、フラットバンド電圧 V_{fb} や移動度 μ などの電気的パラメータを悪化させる。また、酸素前処理(例えば、後述するRPO処理)のみの前処理では、最終デバイスの界面欠陥を少なくできるが、リーク電流が大きくなるためデバイスサイズの縮小化に限界が早まる。これに対して本発明では、窒素前処理と酸素前処理との双方を行うことにより、各処理を単独で行った場合の上記欠点を相互に補完できる。好ましくは、窒素前処理工程と酸素前処理工程とをこの順に行うことにより、仮に先の窒素前処理工程にて界面欠陥が発生したとしても、後の酸素前処理工程にて該界面欠陥が修復される効果も得られる。

30

【0011】

第2の発明は、基板に対して、水素(H)を含むガスを活性化して供給する水素前処理工程または塩素(Cl)を含むガスを活性化して供給する塩素前処理工程と、窒素(N)を含むガスを活性化して供給する窒素前処理工程と、酸素(O)を含むガスを活性化して供給する酸素前処理工程とを含む前処理工程と、この前処理工程の後に、前記基板上に金属薄膜または金属酸化薄膜を形成する成膜工程とを有し、前記前処理工程と成膜工程とを同一反応室内で行うことを特徴とする半導体装置の製造方法である。従来の被処理基板の前処理は、成膜処理とは別の反応室で行っていたので、基板が搬送中に汚染されてしまう問題があった。これに対して本発明によれば、前処理工程と成膜工程とを同一反応室内で行うようにしたので、前処理工程直後に連続して成膜工程を行うことができ、基板搬送工程を省略できるので、前処理にて清浄化された基板表面の搬送時における再汚染を防止でき

40

50

る。また、生産コストを大幅に削減できる。また、前処理工程と成膜工程とを同一の反応室内で行うので、当該反応室における従来の基板加熱時間を利用して前処理を行える。従って、これら2つの処理を一つの反応室内で効率的に行える。また、前処理工程と成膜工程とを同一の反応室内で行うので、基板の前処理を行い、その後、即座に成膜できるので、高品質な界面層を形成できる。

【0012】

第3の発明は、基板に対して、ガスを活性化して供給する前処理工程と、この前処理工程の後に、前記基板上に金属薄膜または金属酸化薄膜を形成する成膜工程とを有し、前記前処理工程は、成膜工程において原料ガスを供給する前であって、基板温度を成膜温度まで上昇させる基板昇温の途中に行うことを特徴とする半導体装置の製造方法である。成膜温度までの昇温中に前処理工程を行うようにすると、生産性を低下させることなく、累積膜からの離脱ガスの影響を抑制するとともに、インキュベーションタイムを抑制し、成膜工程で形成する膜の平坦性を向上できる。また、活性化させたガスを用いて前処理を行っているが、活性化エネルギーの方が熱エネルギーよりも大きいため、処理温度に達していない昇温中であっても確実に前処理を行える。

10

【0013】

第4の発明は、第1乃至第3の発明において、前記成膜工程では、前記基板に対して原料ガスを供給する原料ガス供給工程と、この原料ガス供給工程後にガスを活性化して供給する活性化ガス供給工程と、を複数回繰り返すことにより、所望の膜厚を有する薄膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法である。原料ガス供給工程と活性化ガス供給工程とを複数回繰り返すので、形成する膜中のC、H等の不純物の除去量を増加できる。また原料ガス供給工程と活性化ガス供給工程との繰り返し（特に活性化ガス供給工程）には、反応室内に堆積した累積膜からの離脱ガスの影響を抑制する効果もある。

20

【0014】

第5の発明は、基板を処理する反応室と、反応室内の基板を加熱するヒータと、反応室内に原料ガスを供給する原料ガス供給口と、水素または塩素を含むガスと、窒素を含むガスと酸素を含むガスとをそれぞれ活性化するガス活性化ユニットと、ガス活性化ユニットにて活性化させたガスを反応室内に供給する活性化ガス供給口と、ヒータにより基板を加熱して基板温度が成膜温度よりも低い状態で前記活性化させたガスを、反応室内の基板に対して種類ずつ連続して供給するよう制御すると共に、基板温度を成膜温度まで昇温した後、反応室内の基板に対して成膜を行うための原料ガスを供給し、その後に活性化させたガスを供給するよう制御する制御手段とを備えたことを特徴とする基板処理装置である。

30

【0015】

第6の発明は、第1の発明において、前記前処理工程は、前記窒素前処理工程及び前記酸素前処理工程の前に、基板に対して水素（H）を含むガスを活性化して供給する水素前処理工程または塩素（Cl）を含むガスを活性化して供給する塩素前処理工程をさらに含むことを特徴とする半導体装置の製造方法である。水素前処理または塩素前処理をさらに行うことにより、基板表面をより清浄化して活性な表面状態とすることができ、前処理において基板表面を一層良好に改質できる。

【0016】

第7の発明は、第1の発明において、前記前処理工程と成膜工程とを、同一反応室内で行うことを特徴とする半導体装置の製造方法である。

40

【0017】

第8の発明は、第2の発明において、前記水素前処理工程または塩素前処理工程の後に、前記窒素前処理工程、酸素前処理工程を行うことを特徴とする半導体装置の製造方法である。前記水素前処理工程または塩素前処理工程の後に、前記窒素前処理工程、酸素前処理工程を行う順番とすることにより、前処理の効果が顕著となる。

【0018】

第9の発明は、第2の発明において、前記前処理工程は、前記成膜工程において原料ガスを供給する前であって、基板温度を成膜温度まで上昇させる基板昇温の途中に行うことを

50

特徴とする半導体装置の製造方法である。

【0019】

第10の発明は、第3の発明において、前記前処理工程は、窒素（N）を含むガスを活性化して供給する窒素前処理工程と、酸素（O）を含むガスを活性化して供給する酸素前処理工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法である。

【0020】

第11の発明は、第3の発明において、前記前処理工程は、水素（H）を含むガスを活性化して供給する水素前処理工程または塩素（Cl）を含むガスを活性化して供給する塩素前処理工程と、窒素（N）を含むガスを活性化して供給する窒素前処理工程と、酸素（O）を含むガスを活性化して供給する酸素前処理工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法である。

10

【0021】

第12の発明は、第1乃至第11の発明において、前記前処理工程では、ガスを、プラズマを用いて活性化することを特徴とする半導体装置の製造方法、基板処理装置である。プラズマを用いて活性化したガスを用いることにより、累積膜からの離脱ガスの影響を効果的、効率的に抑制できるとともに、インキュベーションタイムを低減し、薄膜の平坦性を向上できる。

【0022】

第13の発明は、第1乃至第12の発明において、前記前処理工程では、ガスを、基板を処理する反応室の外部に設けられたリモートプラズマユニットにてプラズマを用いて活性化することを特徴とする半導体装置の製造方法、基板処理装置である。リモートプラズマにて活性化したガスを用いることにより、累積膜からの離脱ガスの影響をさらに効果的、効率的に抑制できるとともに、インキュベーションタイムを低減し、薄膜の平坦性を向上できる。

20

【0023】

第14の発明は、第1乃至第13の発明において、前記水素前処理工程は、基板に対して水素含有ガスをリモートプラズマユニットにて活性化して供給することにより、基板表面を水素化させるリモートプラズマ水素化処理であり、塩素前処理工程は、基板に対して塩素含有ガスをリモートプラズマユニットで活性化して供給することにより、基板表面を塩素化させるリモートプラズマ塩素化処理であり、窒素前処理工程は、基板に対して窒素含有ガスをリモートプラズマユニットで活性化して供給することにより、基板表面を窒化させるリモートプラズマ窒化処理であり、酸素前処理工程は、基板に対して酸素含有ガスをリモートプラズマユニットで活性化して供給することにより、基板表面を酸化させるリモートプラズマ酸化処理であることを特徴とする半導体装置の製造方法、基板処理装置である。

30

【0024】

第15の発明は、第1乃至第14の発明において、前記成膜工程において使用する原料ガスは、有機原料ガスであることを特徴とする半導体装置の製造方法、基板処理装置である。特に膜表面の平坦性が得られにくく、また離脱ガスの問題を生じさせる有機原料ガスを使用した場合に、平坦性が向上でき、離脱ガスの影響を効果的、効率的に抑制することができるので、メリットが大きい。

40

【0025】

第16の発明は、第1乃至第15の発明において、前記成膜工程は、基板に対して、原料ガスを供給する原料ガス供給工程と、この原料ガス供給後に、ガスを活性化して供給する活性化ガス供給工程とを有し、前記成膜工程にて使用する原料ガスは、 $\text{Hf}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]_4$ を気化して得られるガスであり、形成する薄膜はHfを含む膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法、基板処理装置である。

【0026】

第17の発明は、第1乃至第15の発明において、前記成膜工程は、基板に対して原料ガスを供給する原料ガス供給工程と、この原料ガス供給工程の後に、ガスを活性化して供給

50

する活性化ガス供給工程とを有し、前記成膜工程にて使用する原料ガスは、 $Ta(OCH_5)_5$ を気化して得られるガスであり、形成する薄膜はTaを含む膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法、基板処理装置である。

【0027】

第18の発明は、第1乃至第15の発明において、前記成膜工程は、基板に対して原料ガスを供給する原料ガス供給工程と、この原料ガス供給工程の後に、ガスを活性化して供給する活性化ガス供給工程とを有し、前記成膜工程にて使用する原料ガスは、 $Ru(C_5H_5)(C_5H_4)_2$ (ビスエチルシクロペンタジエニルルテニウム)、 $Ru(C_5H_5)(C_4H_9C_5H_4)$ (ブチルルテノセン)、 $Ru[CH_3COCHCO(CH_2)_3CH_3]_3$ (トリス2,4オクタジオナトルテニウム)、 $Ru(C_2H_5C_5H_4)(CH_3)_3C_5H_5$ (2,4ジメチルペンタジエニルエチルシクロペンタジエニルルテニウム)、または $Ru(C_7H_8)(C_7H_{11}O_2)$ の何れかを気化して得られるガスであり、形成する膜は、Ruを含む膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法、基板処理装置である。

【0028】

第19の発明は、第1乃至第15の発明において、前記成膜工程は、基板に対して原料ガスを供給する原料ガス供給工程と、この原料ガス供給工程の後に、ガスを活性化して供給する活性化ガス供給工程とを有し、前記成膜工程にて使用する原料ガスは、 $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ 、 $Ti(OCH_2CH_3)_4$ 、 $Ti[N(CH_3)_2]_4$ 、または $Ti[N(CH_3CH_2)_2]_4$ の何れかを気化して得られるガスであり、形成する膜は、Tiを含む膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法、基板処理装置である。

【0029】

第20の発明は、第1乃至第19の発明において、前記成膜工程は、基板に対して原料ガスを供給する原料ガス供給工程と、この原料ガス供給工程の後に、ガスを活性化して供給する活性化ガス供給工程とを有し、前記活性化ガス供給工程では、 O_2 、 N_2O 、 NO 、 Ar 、 H_2 、 N_2 、 NH_3 からなる群から選択された少なくとも一種のガスをプラズマにより活性化して供給することを特徴とする半導体装置の製造方法、基板処理装置である。

【0030】

第21の発明は、第1乃至第20の発明において、前記前処理工程では、窒素(N)を含むガスを活性化して供給する窒素前処理工程と、酸素(O)を含むガスを活性化して供給する酸素前処理工程と、を複数回繰り返すことを特徴とする半導体装置の製造方法、基板処理装置である。前処理工程では、窒素前処理工程と酸素前処理工程とを行うことにより、各処理を単独で行った場合の上記欠点を相互に補完でき、また特に窒素前処理工程と酸素前処理工程とをこの順に行うことにより、仮に先の窒素前処理工程にて界面欠陥が発生したとしても、後の酸素前処理工程にて該界面欠陥が修復される効果が得られるところ、これら窒素前処理工程と酸素前処理工程とを複数回繰り返すことにより、1回の繰り返しで得られる上記効果をさらに高めることができる。

【0031】

第22の発明は、第1乃至第21において、少なくとも前記前処理工程は、基板を回転させながら行うことを特徴とする半導体装置の製造方法、基板処理装置である。少なくとも前処理工程は、基板を回転させながら行なうと、基板表面を面内にわたり均一に改質処理できるので好ましい。なお、前処理工程および成膜工程は、共に基板を回転させながら行うのが好ましく、さらには基板表面処理工程、前処理工程および成膜工程のすべての工程で、基板を回転させながら処理を行うのが好ましい。

【0032】

第23の発明は、水素ラジカル、窒素ラジカル、酸素ラジカルの中から選択された複数種類のラジカルを基板に対して一種類ずつ連続して供給する前処理工程と、前記前処理工程後の基板上にアモルファス状態の金属薄膜または金属酸化薄膜を形成する成膜工程と、を有することを特徴とする半導体装置の製造方法である。成膜工程前に、複数種類のラジカ

10

20

30

40

50

ルを基板に対して一種類ずつ連続して供給する前処理工程を行っているので、MOCVD装置の反応室内に堆積した累積膜からの離脱ガスの影響を効果的、効率的に抑制することができるとともに、インキュベーションタイムを低減し、薄膜の平坦性を向上させることができる。また、前処理工程としての基板表面の改質処理を簡素化でき、これまで累積膜からの離脱ガスの対策に対して費やされていた多大な労力や費用を大幅に削減できるとともに、基板表面の改質処理をMOCVD装置へ集約することができ、生産コストを大幅に削減できる。

【0033】

第24の発明は、第23の発明において、前記前処理工程と前記成膜工程は同一反応室内で行われることを特徴とする半導体装置の製造方法である。

10

【0034】

第25の発明は、第23または第24の発明において、前記成膜工程は、基板に対して原料ガスを供給する原料ガス供給工程と、原料ガス供給工程後に水素ラジカル、窒素ラジカル、酸素ラジカルの中から選択された一種類のラジカルを供給するラジカル供給工程とを有し、これらの工程を複数回繰り返すことにより所望の膜厚を有する薄膜を形成すること、を特徴とする半導体装置の製造方法である。原料ガス供給工程とラジカル供給工程とを複数回繰り返すので、所定の膜厚を有する薄膜を形成できると共に、形成した膜中のC、H等の不純物の除去量を増加することができる。また、原料ガス供給工程とラジカル供給工程との繰り返し（特にラジカル供給工程）には、MOCVD装置の反応室内に堆積した累積膜からの離脱ガスの影響を抑制する効果もある。

20

【0035】

第26の発明は、第24または第25の発明において、前記前処理工程は、成膜工程において原料ガスを供給する前の、基板温度を成膜温度まで上昇させる基板昇温中に行うことを特徴とする半導体装置の製造方法である。

【0036】

第27の発明は、基板を処理する反応室と、反応室内の基板を加熱するヒータと、反応室内に原料ガスを供給する原料ガス供給口と、水素ラジカル、窒素ラジカル、酸素ラジカルの中から選択された複数種類のラジカルを発生させることが可能なラジカル発生ユニットと、ラジカル発生ユニットにて発生させたラジカルを反応室内に供給するラジカル供給口と、ヒータにより基板を加熱して基板温度が成膜温度よりも低い状態で前記複数種類のラジカルを反応室内の基板に対して一種類ずつ連続して供給するよう制御するとともに、基板温度を成膜温度まで昇温した後、反応室内の基板に対して原料ガスを供給し、その後に水素ラジカル、窒素ラジカル、酸素ラジカルの中から選択された一種類のラジカルを供給するよう制御する制御手段とを備えたことを特徴とする基板処理装置である。

30

【0037】

ヒータにより基板を加熱して基板温度が成膜温度よりも低い状態で水素ラジカル、窒素ラジカル、酸素ラジカルの中から選択された複数種類のラジカルを反応室内の基板に対して一種類ずつ連続して供給するよう制御するとともに、基板温度を成膜温度まで昇温した後、反応室内の基板に対して原料ガスを供給し、その後に水素ラジカル、窒素ラジカル、酸素ラジカルの中から選択された一種類のラジカルを供給するよう制御する制御手段を有することによって、前記第24の発明の半導体装置の製造方法を容易に実施できる。なお、さらに、基板温度を成膜温度まで昇温した後、反応室内の基板に対して原料ガスを供給し、その後に水素ラジカル、窒素ラジカル、酸素ラジカルの中から選択された一種類のラジカルを供給し、この原料ガス供給とラジカル供給を複数回繰り返すように制御する制御手段を備えれば、第25の発明の半導体装置の製造方法を容易に実施できる。なお、さらに基板昇温中に前記複数種類のラジカルを反応室内の基板に対して一種類ずつ連続して供給するよう制御する制御手段を備えれば、第26の発明の半導体装置の製造方法を容易に実施できる。

40

【0038】

第28の発明は、第23～第27の発明において、前記複数種類のラジカルは、水素原子

50

を含むガス、窒素原子を含むガス、酸素原子を含むガスの中から選択された複数種類のガスを、基板を処理する反応室の外部に設けられたリモートプラズマユニットにてプラズマを用いて活性化することにより発生させることを特徴とする半導体装置の製造方法、又は基板処理装置である。ラジカルの中でも特にリモートプラズマにて活性化したラジカルを用いることにより、累積膜からの離脱ガスの影響を効果的、効率的に抑制することができるとともに、インキュベーションタイムを低減し、薄膜の平坦性を向上させることができる。

【0039】

第29の発明は、第28の発明において、前記前処理工程は、水素含有ガスをリモートプラズマユニットにて活性化することにより発生させた水素ラジカルを用いて基板表面を水素化させるリモートプラズマ水素化处理、窒素含有ガスをリモートプラズマユニットにて活性化することにより発生させた窒素ラジカルを用いて基板表面を窒化させるリモートプラズマ窒化处理、酸素含有ガスをリモートプラズマユニットにて活性化することにより発生させた酸素ラジカルを用いて基板表面を酸化させるリモートプラズマ酸化処理の中から選択された複数種類のリモートプラズマ処理を基板に対して一種類ずつ連続して行う処理であることを特徴とする半導体装置の製造方法、又は基板処理装置である。リモートプラズマ処理の中でも、特にリモートプラズマ水素化处理、リモートプラズマ窒化处理、リモートプラズマ酸化処理の中から選択された複数種類の処理を連続して行うことにより、累積膜からの離脱ガスの影響を効果的、効率的に抑制することができるとともに、インキュベーションタイムを低減し、薄膜の平坦性を向上させることができる。

【0040】

第30の発明は、第29の発明において、前記前処理工程は、前記リモートプラズマ水素化处理、前記リモートプラズマ窒化处理、前記リモートプラズマ酸化処理をこの順で連続して行う処理であることを特徴とする半導体装置の製造方法、又は基板処理装置である。特にリモートプラズマ水素化处理、リモートプラズマ窒化处理、リモートプラズマ酸化処理の全てをこの順で連続して行うことにより、上記効果が顕著となる。

【0041】

第31の発明は、第23～第30の発明において、成膜工程において使用する原料ガスは有機原料ガスであることを特徴とする半導体装置の製造方法、又は基板処理装置である。

【0042】

第32の発明は、第31の発明において、前記成膜工程は、基板に対して原料ガスを供給する原料ガス供給工程と、原料ガス供給後にラジカルを供給するラジカル供給工程とを有し、成膜工程において使用する原料ガスは $\text{Hf}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]_4$ を気化したガスであり、その後に供給するラジカルは酸素ラジカルであり、形成する薄膜は HfO_2 膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法、又は基板処理装置である。

【0043】

第33の発明は、第31の発明において、前記成膜工程は、基板に対して原料ガスを供給する原料ガス供給工程と、原料ガス供給後にラジカルを供給するラジカル供給工程とを有し、成膜工程において使用する原料ガスは $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ を気化したガスであり、その後に供給するラジカルは酸素ラジカルであり、形成する薄膜は Ta_2O_5 膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法、又は基板処理装置である。

【0044】

第34の発明は、第31の発明において、前記成膜工程は、基板に対して原料ガスを供給する原料ガス供給工程と、原料ガス供給後にラジカルを供給するラジカル供給工程とを有し、成膜工程において使用する原料ガスは $\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2$ を気化したガスであり、その後に供給するラジカルは水素ラジカルまたは酸素ラジカルであり、形成する薄膜は Ru 膜または RuO_2 膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法、又は基板処理装置である。

【0045】

第35の発明は、第31の発明において、前記成膜工程は、基板に対して原料ガスを供給

する原料ガス供給工程と、原料ガス供給後にラジカルを供給するラジカル供給工程とを有し、成膜工程において使用する原料ガスは $Ti(N(CH_3)_2)_4$ を気化したガスであり、その後供給するラジカルは窒素ラジカルであり、形成する薄膜は TiN 膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法、又は基板処理装置である。

【0046】

第36の発明は、第23～第35の発明において、前記前処理工程前に、基板表面の自然酸化膜や汚染物質を除去する基板表面処理工程をさらに有することを特徴とする半導体装置の製造方法、又は基板処理装置である。

【0047】

第37の発明は、第36の発明において、前記基板表面処理工程と前記前処理工程と前記成膜工程は同一反応室内で行われることを特徴とする半導体装置の製造方法、又は基板処理装置である。

10

【0048】

第38の発明は、第36または第37の発明において、前記基板表面処理工程は、クリーニングガスを、基板を処理する反応室の外部に設けられたリモートプラズマユニットにてプラズマを用いて活性化することにより発生させたラジカルを反応室内の基板に供給することにより、基板表面に形成された自然酸化膜や金属汚染物質を除去するリモートプラズマドライクリーニング処理であることを特徴とする半導体装置の製造方法、又は基板処理装置である。

【0049】

第39の発明は、第23～第38の発明において、少なくとも前記前処理工程は、基板を回転させながら行なうことを特徴とする半導体装置の製造方法又は基板処理装置である。

20

【0050】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態を説明する。本実施の形態では、MOCVD法によりアモルファス状態の HfO_2 膜（以下、単に HfO_2 膜と略す）を形成する場合について説明する。

【0051】

図4は実施の形態に係る基板処理装置である枚葉式MOCVD装置の一例を示す概略図である。従来の反応室1（図6）に対して、ラジカル発生ユニット11、基板回転ユニット12、不活性ガス供給ユニット10、バイパス管14を主に追加してある。

30

【0052】

図に示すように、反応室1内に、上部開口がサセプタ2によって覆われた中空のヒータユニット18が設けられる。ヒータユニット18の内部にはヒータ3が設けられ、ヒータ3によってサセプタ2上に載置される基板4を所定温度に加熱するようになっている。サセプタ2上に載置される基板4は、例えば半導体シリコンウェハ、ガラス基板等である。

【0053】

反応室1外に基板回転ユニット12が設けられ、基板回転ユニット12によって反応室1内のヒータユニット18を回転して、サセプタ2上の基板4を回転できるようになっている。基板4を回転させるのは、後述するラジカル発生ユニット11から導入するラジカルや、成膜原料供給ユニット9から導入する原料ガスや、不活性ガス供給ユニット10より導入する不活性ガスが基板4の面内に均一に行き届くようにするためである。これにより後述する前処理工程では、酸素ラジカルや窒素ラジカルや水素ラジカルを基板4の面内に均一に供給することができ、基板4の面内にわたり均一な前処理を施すことができる。また後述する成膜工程では、原料ガスを基板4の面内に均一に供給することができ、基板面内にわたり均一に薄膜層を形成できるとともに、基板4上に形成した薄膜層の面内に均一に酸素ラジカルを供給することができ、形成された薄膜中のC、H等の不純物を基板面内において素早く均一に除去することができる。

40

【0054】

また、反応室1内のサセプタ2の上方に多数の孔8を有するシャワーヘッド6が設けられ

50

る。シャワーヘッド6は、仕切板15によって成膜シャワーヘッド部6a、ラジカルシャワーヘッド部6bとに分割され、分割されたシャワーヘッド部6a、6bから、ガスを別々にシャワー状に噴出できるようになっている。

【0055】

反応室1外に、成膜原料としての有機液体原料を供給する成膜原料供給ユニット9と、成膜原料の液体供給流量を制御する流量制御手段としての液体流量制御装置28と、成膜原料を気化する気化器29とが設けられる。非反応ガスとしての不活性ガスを供給する不活性ガス供給ユニット10と、不活性ガスの供給流量を制御する流量制御手段としてのマスフローコントローラ46が設けられる。ガス原料としてはHf- (MMP)₄などの有機材料を用いる。また、不活性ガスとしてはAr、He、N₂などを用いる。成膜原料供給ユニット9に設けられた原料ガス供給管5bと、不活性ガス供給ユニット10に設けられた不活性ガス供給管5aとは一本化されて、成膜シャワーヘッド部6aに接続される原料供給管5に連通される。

【0056】

原料供給管5は、基板4上にHfO₂膜を形成する成膜工程で、シャワーヘッド6の成膜シャワーヘッド部6aに原料ガスと不活性ガスとの混合ガスを供給するようになっている。原料ガス供給管5b、不活性ガス供給管5aにはそれぞれバルブ21、20を設け、これらのバルブ21、20を開閉することにより、原料ガスと不活性ガスとの混合ガスの供給を制御することが可能となっている。

【0057】

また、反応室1外に、ラジカルを発生させるラジカル発生ユニット11が設けられる。ラジカル発生ユニット11は、例えばリモートプラズマユニットにより構成される。ラジカル発生ユニット11の下流側には、ラジカルシャワーヘッド部6bに接続されるラジカル供給管13が設けられ、前処理工程、成膜工程、又はクリーニング工程で、シャワーヘッド6のラジカルシャワーヘッド部6bに、酸素ラジカル、窒素ラジカル、水素ラジカル、塩素ラジカル、又は酸素ラジカル、又はフッ化塩素ラジカルをそれぞれ供給するようになっている。また、ラジカル供給管13にはバルブ24を設け、バルブ24を開閉することにより、ラジカルの供給を制御することが可能となっている。なお、このラジカル発生ユニット11によって、本発明のガス活性化ユニットが構成されている。

【0058】

ラジカル発生ユニット11は、ガスを活性化してラジカルを生成し、生成したラジカルを、前処理工程、成膜工程、及びクリーニング工程の各工程で、反応室1内に供給する。前処理工程で用いるラジカルは、酸素ラジカル、窒素ラジカル、水素ラジカル又は塩素ラジカルが良い。これらの中からいずれか一つのラジカルを選択して供給することもできるし、これらの中から複数種類のラジカルを選択して一種類ずつ連続的に供給することもできるし、これら全てのラジカルを一種類ずつ連続的に供給することも可能である。また、成膜工程で用いるラジカルは、原料としてHf- (MMP)₄などの有機材料を用いる場合は、例えば酸素ラジカルが良い。これは、HfO₂膜形成直後にCやHなどの不純物除去処理を効率的に実施できるからである。なお、原料としてPETaを用いてTa₂O₅膜を形成する場合は、例えば酸素ラジカルがよいし、Ru (EtCp)₂を用いてRu膜、RuO₂膜を形成する場合は水素ラジカルまたは酸素ラジカル（特に水素ラジカル）がよいし、Ti (N (CH₃)₂)₄を用いてTiN膜を形成する場合は、窒素ラジカルがよい。また、基板以外の構造物へも形成される累積膜を除去するクリーニング工程で用いるラジカルはClF₃ラジカルが良い。

【0059】

ラジカル発生ユニット11の上流側には、ガス供給系を介して酸素原子を含むガス（例えばO₂、NO、N₂O等）を供給する酸素含有ガス供給ユニット、窒素原子を含むガス（例えばN₂、NH₃等）を供給する窒素含有ガス供給ユニット、水素原子を含むガス（例えばH₂等）を供給する水素含有ガス供給ユニット及び塩素原子を含むガス（例えばClF₃、Cl₂等）を供給する塩素含有ガス供給ユニットが接続されて、前処理工程に使用

10

20

30

40

50

する酸素含有ガス、窒素含有ガス、水素含有ガス、又は塩素含有ガス (Cl_2 等)、成膜工程での不純物除去時に使用する酸素含有ガス (Ru 膜の成膜の場合は水素含有ガスまたは酸素含有ガス、 TiN 膜の成膜の場合は窒素含有ガス) 及びクリーニング工程で使用する塩素含有ガス (ClF_3 等) をラジカル発生ユニット 11 に対し選択的に供給できるようになっている。

【0060】

具体的には、図 5 (a) に示すように、ラジカル発生ユニット 11 の上流側には、このユニット 11 へプラズマ生成用のガス (例えば、 Ar 等の不活性ガス) を供給するメインライン 30 が接続されていて、このメインライン 30 に、水素含有ガスとしての H_2 ガス供給ライン 31、窒素含有ガスとしての N_2 ガス供給ライン 32、酸素含有ガスとしての O_2 ガス供給ライン 33、塩素含有ガスとしての ClF_3 (Cl_2) ガス供給ライン 34 がそれぞれ接続されている。

メインライン 30 と上記各ガス供給ライン 31、32、33、34 との接続部分には、それぞれバルブ 41、42、43、44 が設けられていて、これらバルブの各々を開閉することにより、上記各ガスのラジカル発生ユニット 11 への供給を ON/OFF できるようになっている。尚、これらバルブ 41 ~ 44 の開閉制御は、制御装置 25 によって行われる。

また、上記ライン 31、32、33、34 には、それぞれ流量制御手段としての MFC 31a、32a、33a、34a が設けられていて、当該各ラインからのガスの供給量を制御できるようになっている。更に、メインラインを流れる Ar ガスの流量も MFC 30a によって制御できるようになっている。

【0061】

以上の構成とすることにより、ラジカル発生ユニット 11 から水素、窒素、酸素、塩素 (塩素系化合物: 例 ClF_3 等)、又はアルゴンの何れか 1 つ以上のラジカルを選択的に基板 4 へ供給できる。これにより、基板 4 に対して MOCVD 処理を行う直前の前処理として、後述する RPH、RPN、RPO、及び RPCI 処理を実施できる。また、MOCVD 処理と RPX 処理 ($X = \text{H}, \text{N}, \text{O}, \text{Cl}$) を繰り返して CVD 処理を行うことができる。更に、 ClF_3 ラジカルを利用すれば、300℃ 以下における反応室 1 のセルフクリーニング処理が可能となる。また、プラズマ生成用のガスとして、例えば Ar を用いることにより、ラジカル発生ユニット 11 では、安定してプラズマを発生できるようになるの

で好ましい。

また、一つのラジカル発生ユニット 11 における同一のラジカル生成室を用いながら、バルブ 41 ~ 44 によって上記各ガスを切り替えて RPX 処理 ($X = \text{H}, \text{N}, \text{O}, \text{Cl}$) を行うようにしたから、装置の構成が複雑大型化せずに済む。

【0062】

図 5 (b) は、メインライン 30 と上記ガス供給ライン 31 (32、33、34) との接続部分に設けられたバルブ 41 (42、43、44) まわりを拡大して示した図である。このように、バルブ 41 (42、43、44) における弁体 41a (42a、43a、44a) は、当該ガス供給ライン 31 (32、33、34) における H_2 ガス (N_2 ガス、 O_2 ガス、 ClF_3 (Cl_2) ガス) の供給側に配置されており、これによって、メインラインを流れる Ar ガスの供給を維持しながら、 H_2 ガス、 N_2 ガス、 O_2 ガス、 ClF_3 (Cl_2) ガスのそれぞれの供給のスタート/ストップをすばやく行うことができるようになっている。なお、バルブ 41 ~ 44 としては、三方バルブを用いることもできる。

【0063】

反応室 1 に設けた原料供給管 5、ラジカル供給管 13 等を含む成膜シャワーヘッド部 6a とラジカルシャワーヘッド部 6b とで、基板 4 に供給する原料ガスと、基板 4 に供給するラジカルをそれぞれ供給する別々の供給口が構成される。成膜シャワーヘッド部 6a を含むものが原料ガス供給口であり、ラジカルシャワーヘッド部 6b を含むものが活性化ガス供給口 (ラジカル供給口) である。

【0064】

10

20

30

40

50

反応室 1 に反応室内を排気する排気口 7 a が設けられ、その排気口 7 a は図示しない排気ポンプや除害装置に連通する排気管 7 に接続されている。排気管 7 には、原料ガスを回収するための原料回収トラップ 1 6 が設置される。この原料回収トラップ 1 6 は、前処理工程、成膜工程、及びクリーニング工程に共用で用いられる。前記排気口 7 a 及び排気管 7 で排気系を構成する。

【 0 0 6 5 】

また、原料ガス供給管 5 b 及びラジカル供給管 1 3 には、排気管 7 に設けた原料回収トラップ 1 6 に接続される原料ガスバイパス管 1 4 a 及びラジカルバイパス管 1 4 b（これらを単に、バイパス管 1 4 という）がそれぞれ設けられる。原料ガスバイパス管 1 4 a 及びラジカルバイパス管 1 4 b に、それぞれバルブ 2 2、2 3 を設ける。これらにより、反応室 1 内の基板 4 上に原料ガスを供給する際は、ラジカルの供給は停止させずに反応室 1 をバイパスするようラジカルバイパス管 1 4 b、原料回収トラップ 1 6 を介して排気しておく。また、反応室 1 内の基板 4 上にラジカルを供給する際は、原料ガスの供給は停止させずに反応室 1 をバイパスするよう原料ガスバイパス管 1 4 a、原料回収トラップ 1 6 を介して排気しておく。すなわち、少なくとも基板処理中は、成膜原料供給ユニット 9 からの原料ガスの供給と、ラジカル発生ユニット 1 1 からのラジカルの供給は、停止させることはなく、いずれも常に流し続けることとなる。

【 0 0 6 6 】

そして前記バルブ 2 0 ～ 2 4 の開閉等を制御する制御装置 2 5 が設けられる。制御装置 2 5 は、例えば基板 4 を加熱して基板温度を成膜温度まで所定速度で昇温させ、昇温後成膜温度を維持するようにヒータを制御する。また、前処理工程においては、基板温度が成膜温度よりも低い状態で（例えば基板昇温中に）、水素ラジカル、窒素ラジカル、酸素ラジカルの中から選択された複数種類のラジカルをラジカルシャワーヘッド部 6 b から、基板 4 上に種類ずつ連続して供給するように制御する。例えば、水素ラジカル、窒素ラジカル、酸素ラジカルをこの順で連続的に供給するよう制御する。そして、基板温度が成膜温度まで昇温した後、成膜シャワーヘッド部 6 a から基板 4 上に原料ガスを供給して成膜した後、成膜した薄膜に対して酸素ラジカル（Ru 膜の成膜の場合は水素ラジカルまたは酸素ラジカル、TiN 膜の成膜の場合は窒素ラジカル）を供給するように制御する。そして、基板 4 上への原料ガスの供給と酸素ラジカル（Ru 膜の成膜の場合は水素ラジカルまたは酸素ラジカル、TiN 膜の成膜の場合は窒素ラジカル）の供給を複数回繰り返すよう制御する。この間、常に反応室 1 内は排気口 7 a から排気するように制御する。また、さらに原料ガスの供給と酸素ラジカルの供給との間に不活性ガス（Ar、He、N₂ など）を供給するよう制御する。

【 0 0 6 7 】

次に上述した図 4 のような構成の基板処理装置を用い、従来とは異なるプロセスを使用して、MOCVD 反応室内に堆積した累積膜からの離脱ガスの影響を効果的、効率的に抑制するとともに、インキュベーションタイムを抑制して、平坦性が良好な HfO₂ 膜を形成するための手順を示す。

【 0 0 6 8 】

図 1 に第 1 の実施の形態のプロセスフローを示す。基板 4 を反応室 1 に装填する前にバルブ 2 0 のみを開にして、不活性ガスである N₂ ガスだけを反応室 1 内に 1 ～ 5 S L M 流しておく。その後、表面に対して RCA 洗浄相当の清浄化処理が施された基板 4 を反応室 1 へ挿入してサセプタ 2 上に載置し、基板 4 を基板回転ユニット 1 2 により回転させながら、ヒータ 3 に電力を供給して基板 4 の温度を成膜温度である 3 5 0 ～ 5 0 0 ℃ へ均一加熱するために基板昇温を開始する（ステップ 2 0 1）。尚、成膜温度は、用いる有機材料の反応性により異なるが、例えば Hf - (MMP)₄ を用いる場合においては、3 9 0 ～ 4 4 0 ℃ の範囲内が良い。また、基板 4 の搬送時や基板加熱時（基板昇温、成膜中の加熱を含む）等、少なくとも基板 4 が反応室 1 内に存在するときは、不活性ガス供給管 5 a に設けたバルブ 2 0 を開けて、Ar、He、N₂ などの不活性ガスを常に流しておくこと、パーティクルや金属汚染物の基板 4 への付着を防ぐことができる。なお、更に基板 4 を反応室

1 内へ搬入する前や、基板 4 を反応室 1 内より搬出した後等の基板 4 が反応室 1 内に存在しないときにも不活性ガスを常に流しておくようにすると、さらに好ましい。

【0069】

従来方法では、この基板昇温中に不活性ガス (N_2 など) を基板 4 上に単に供給するだけであった。しかし、本実施の形態では、基板昇温をスタートして基板温度が成膜温度よりも低い状態で前処理工程に入る。前処理工程とは、成膜前に成膜の下地となる基板表面を複数種類のリモートプラズマ処理により改質する工程のことであり、具体的には RPH (remote plasma hydrogenation) 処理、RPCI (remote plasma chloridation) 処理、RPN (remote plasma nitridation) 処理、RPO (remote plasma oxidation) 処理の中から選択される複数種類の処理を一種類ずつ連続して行う工程のことである。

10

【0070】

ここで RPH 処理とは、水素含有ガス (H_2 等) を反応室 1 の外部に設けられたリモートプラズマユニットにてプラズマを用いて活性化することにより発生させた水素ラジカルを反応室 1 内の基板に供給することにより、基板表面を水素化させるリモートプラズマ水素化処理のことであり、RPCI 処理とは、塩素含有ガス (Cl_2 等) を反応室 1 の外部に設けられたリモートプラズマユニットにてプラズマを用いて活性化することにより発生させた塩素ラジカルを反応室 1 内の基板に供給することにより、基板表面を塩素化させるリモートプラズマ塩素化処理のことであり、RPN 処理とは、窒素含有ガス (N_2 、 NH_3 等) を反応室 1 の外部に設けられたリモートプラズマユニットにてプラズマを用いて活性化することにより発生させた窒素ラジカルを反応室 1 内の基板に供給することにより、基板表面を窒化させるリモートプラズマ窒化処理のことであり、RPO 処理とは、酸素含有ガス (O_2 、 N_2O 、 NO 等) を反応室 1 の外部に設けられたリモートプラズマユニットにてプラズマを用いて活性化することにより発生させた酸素ラジカルを反応室 1 内の基板に供給することにより、基板表面を酸化させるリモートプラズマ酸化処理のことである。なお、ラジカル発生ユニット 11 が、各ガスのプラズマによる活性化を行うリモートプラズマユニットに該当する。

20

【0071】

前処理工程としては、これらのリモートプラズマ処理 (RPH 処理、RPCI 処理、RPN 処理、RPO 処理) の中からいずれか一つの処理を選択して行うことも考えられるが (例えば RPH 処理のみ等)、これらの処理の中から複数種類の処理を選択して一種類ずつ連続的に行うようにするのが好ましい。例えば二種類の処理を選択して一種類ずつ連続的に行うようにしてもよい (例えば、RPN 処理→RPO 処理等)、三種類全ての処理を選択して一種類ずつ連続的に行うようにしてもよい (例えば、RPN 処理→RPO 処理→RPH 処理等)。より好ましくは、これら全て (三種類) の処理を選択して連続的に行うのがよい (例えば RPH 処理→RPO 処理→RPN 処理等)。以下、基板昇温中に前処理工程として、RPH 処理、RPN 処理、RPO 処理をこの順で、連続して行う場合について説明する。

30

【0072】

RPH 処理は、基板昇温中に、バルブ 24 を開にして、ラジカル発生ユニット 11 (リモートプラズマユニット) より、水素ラジカルを基板 4 上に供給する。なお、ラジカル発生ユニット 11 には、バルブ 41 (図 5 (a) 参照) を開とすることにより、事前に水素含有ガス (ここでは、 H_2 / Ar 混合ガス) を供給しておき、水素含有ガスを活性化して水素ラジカルを生成した状態としておく。水素ラジカルは、ラジカル供給管 13 を介してラジカルシャワーヘッド部 6b に導びかれ、多数の孔 8 を経由して、サセプタ 2 上の基板 4 上にシャワー状に供給される。その後、バルブ 24 を閉じ、バルブ 23 を開いて水素ラジカルをバイパス管 14b から排気することにより、基板 4 上への水素ラジカルの供給を停止する。これにより基板 4 上に水素ラジカルを供給する RPH 処理が完了する (ステップ 202)。

40

50

このRPH処理により、基板表面に付着する可能性のある不純物等の汚染物質を還元したり、基板表面に付着した H_2O 等の汚染物質を除去したりすることができ、基板表面を清浄化して活性な表面状態とすることができる。また、基板表面が水素で終端された状態を作ることができ、基板4と次に堆積する膜との結合力が高まり密着性を向上させることができる。膜と基板4との密着性の向上は、膜と基板4が原子レベルでの結合時に水素が介在すると、比較的エネルギーが小さい状態でも結合が発生しやすくなるためと考えられる。なお、RPH処理終了後、ラジカル供給管13に設けたバルブ24を閉じて、ラジカルバイパス管14bに設けたバルブ23を開き、ラジカル供給ユニット11から供給されるラジカルを、反応室1をバイパスするように、ラジカルバイパス管14bを通じて排気するようにするので、ラジカルの供給は停止されない。

10

【0073】

なお、ステップ202では、RPH処理に代えて、RPC1処理を行うのも有効である。RPC1処理とは、既述のように塩素含有ガス(Cl_2 等)を反応室1の外部に設けられたリモートプラズマユニットにてプラズマを用いて活性化することにより発生させた塩素ラジカルを反応室1内の基板に供給することにより、基板表面を塩素化させるリモートプラズマ塩素化処理のことである。RPC1処理においては、ラジカル発生ユニット11には、バルブ44(図5(a)参照)を開とすることにより、事前に塩素含有ガス(ここでは、 Cl_2 /Ar混合ガス)を供給しておき、塩素ラジカルを生成した状態とする。

【0074】

このRPH処理(またはRPC1処理)、及び次のRPN処理の間、不活性ガス供給管5aに設けたバルブ20は開けたままにして、 N_2 などの不活性ガスを常に流しておく。また、RPH処理後、次のRPN処理前にラジカル発生ユニット11に供給するガスを水素含有ガスから窒素含有ガスに切り替え、ラジカル発生ユニット11では窒素含有ガスを活性化して窒素ラジカルを生成した状態としておき、生成した窒素ラジカルは、反応室1をバイパスするように、ラジカルバイパス管14bを通じて排気しておく。

20

【0075】

RPH処理(ステップ202)の後、RPN処理(ステップ203)を行なう。RPN処理は、RPH処理同様、基板昇温中に、バルブ24を開にして、ラジカル発生ユニット11より、窒素ラジカルを基板4上に供給する。なお、ラジカル発生ユニット11には、バルブ42(図5(a)参照)を開とすることにより、事前に窒素含有ガス(ここでは、 N_2 /Ar混合ガス)を供給しておき、窒素含有ガスを活性化して窒素ラジカルを生成した状態としておく。窒素ラジカルは、ラジカル供給管13を介してラジカルシャワーヘッド部6bに導びかれ、多数の孔8を経由して、サセプタ2上の基板4上にシャワー状に供給される。その後、バルブ24を閉じ、バルブ23を開いて窒素ラジカルをバイパス管14bから排気することにより、基板4上への窒素ラジカルの供給を停止する。これにより基板4上に窒素ラジカルを供給するRPN処理が完了する(ステップ203)。このRPN処理には、最終デバイスが HfO_2 のような絶縁膜の場合は、その絶縁性を向上させる働きや、また、清浄化された基板表面が再汚染されることを防止する働きや、成膜工程におけるインキュベーションタイムを短縮する働き等があると考えられる。なお、RPN処理終了後、ラジカル供給管13に設けたバルブ24を閉じて、ラジカルバイパス管14bに設けたバルブ23を開き、ラジカル供給ユニット11から供給されるラジカルを、反応室1をバイパスするように、ラジカルバイパス管14bを通じて排気するようにするので、ラジカルの供給は停止されない。

30

40

【0076】

このRPN処理、及び次のRPO処理の間、不活性ガス供給管5aに設けたバルブ20は開けたままにして、 N_2 などの不活性ガスを常に流しておく。また、RPN処理後、次のRPO処理前にラジカル発生ユニット11に供給するガスを窒素含有ガスから酸素含有ガスに切り替え、ラジカル発生ユニット11では酸素含有ガスを活性化して酸素ラジカルを生成した状態としておき、生成した酸素ラジカルは、反応室1をバイパスするように、ラジカルバイパス管14bを通じて排気しておく。

50

【0077】

RPN処理（ステップ203）の後、RPO処理（ステップ204）を行なう。RPO処理は、RPN処理同様、基板昇温中に、バルブ24を開にして、ラジカル発生ユニット11より、酸素ラジカルを基板4上に供給する。なお、ラジカル発生ユニット11には、バルブ43（図5（a）参照）を開とすることにより、事前に酸素含有ガス（ここでは、 O_2 / Ar 混合ガス）を供給しておき、酸素含有ガスを活性化して酸素ラジカルを生成した状態としておく。酸素ラジカルは、ラジカル供給管13を介してラジカルシャワーヘッド部6bに導びかれ、多数の孔8を経由して、サセプタ2上の基板4上にシャワー状に供給される。その後、バルブ24を閉じ、バルブ23を開いて酸素ラジカルをバイパス管14bから排気することにより、基板4上への酸素ラジカルの供給を停止する。これにより基板4上に酸素ラジカルを供給するRPO処理が完了する（ステップ204）。このRPO処理により、基板表面に付着する可能性のある不純物等の汚染物質を除去したり、基板表面に付着した H_2O 等の汚染物質を除去したりすることができ、基板表面を清浄化することができる。また、先の処理（RPN処理）により発生する界面欠陥を修復する働きがあると考えられる。なお、RPO処理終了後、ラジカル供給管13に設けたバルブ24を閉じて、ラジカルバイパス管14bに設けたバルブ23を開き、ラジカル供給ユニット11から供給されるラジカルを、反応室1をバイパスするように、ラジカルバイパス管14bを通じて排気するようにするので、ラジカルの供給は停止されない。この前処理工程としてのRPO処理において酸素ラジカルを生成した後、成膜工程開始まで、また成膜工程中でも、酸素ラジカルの供給を停止することはない。

10

20

【0078】

従来では、成膜工程において原料ガスを供給する前の基板温度を室温から成膜温度まで上昇させる基板昇温中に基板に対して前処理等は行わなかったが、本発明では基板昇温中に、基板表面改質処理として、基板に対してRPH処理、RPN処理、RPO処理の中から選択された複数種類のリモートプラズマ処理を一種類ずつ連続的に行うようにしている（上記実施形態では、RPH処理、RPN処理、RPO処理をこの順で連続して行っている）。よって、基板昇温完了後に原料ガスを基板4上に供給したとき、上記改質処理が施された基板表面を下地として HfO_2 膜を形成することとなるので、インキュベーションタイムが発生せず、核発生過程を省略することができ、その結果、平坦性の優れた薄膜を形成することができると考えられる。また、上記複数種類のリモートプラズマ処理により、

累積膜からの H_2O 等の離脱ガスや、その他の汚染物質を効果的、効率的に除去でき、成膜への影響を防止することができるものと考えられる。また、上記複数種類のリモートプラズマ処理を用いることにより、従来、改質処理に対して費やされていた多大な労力や費用を大幅に削減し、従来に比べ基板表面の改質処理を簡素化できる。またこの簡素化により基板表面の改質処理を、MOCVD装置へ集約し、生産コストを大幅に削減できる。なお本発明では、プラズマにより活性化させたガスを用いて前処理を行っており、プラズマエネルギーの方が、熱エネルギーよりも大きいいため、処理温度に達していない昇温中（比較的低温状態）でも確実に前処理を行うことができる。

30

【0079】

なお、これら一連の処理を複数回繰り返したり、順序を変えて行ったり、様々な形態を取る場合があり得る。例えば、上記実施形態で説明した、RPH処理またはRPCI処理→RPN処理→RPO処理という一連の処理を基板昇温中に可能な限り繰り返す場合が考えられる。また、上記実施形態とは順序を変えて、RPH処理またはRPCI処理→RPO処理→RPN処理としたり、RPO処理→RPN処理→RPH処理またはRPCI処理としたりする場合も考えられる。また、RPH処理またはRPCI処理、RPN処理、RPO処理のすべてを行わずに、これら処理の中から2種類の処理を選択し、例えば、RPH処理またはRPCI処理→RPN処理としたり、RPO処理→RPH処理またはRPCI処理としたり、RPN処理→RPO処理としたり、RPO処理→RPN処理としたりする場合も考えられる。

40

【0080】

50

なお、これらの前処理の中でRPN処理→RPO処理、RPO処理→RPN処理等のように、少なくともRPN処理とRPO処理の2つの処理を行うようにするのが特に好ましい。RPN単独処理のみの前処理では、リーク電流を抑えることができるが、最終デバイスの界面欠陥密度が大きくなりフラットバンド電圧 V_{fb} や移動度 μ などの電気的パラメータを悪化させる。RPO単独処理のみの前処理では、最終デバイスの界面欠陥を少なくできるが、リーク電流が大きくなるためデバイスサイズの縮小化に限界が早まる。これに対して、RPN処理→RPO処理またはRPO処理→RPN処理を行うことにより、前記の単独処理のデメリットを相互に補完することができる。またRPN処理→RPO処理またはRPO処理→RPN処理を複数回繰り返すと、前記の補完効果を強めることができる。

【0081】

また、これらの処理を基板昇温中ではなく、前処理用の一定の温度（例えば室温以上成膜温度以下の一定温度）に維持して行うことも可能であるし、基板昇温後に行うことも可能である。これらの前処理は、基本的には最終デバイスの性能や品質を向上させるための手段なので、デバイスの用途によりその形態が変わる。

【0082】

ステップ204のRPO処理後、基板4が所定の成膜温度390～440℃に昇温するまで待つ。昇温時間は、通常1分～2分30秒である。この間、時間に余裕があれば、上記のRPH処理（ステップ202）→RPN処理（ステップ203）→RPO処理（ステップ204）のサイクルを複数回繰り返すと、平坦性向上、離脱ガス除去の実効があがるので好ましい。また、RPH処理（ステップ202）とRPN処理（ステップ203）とRPO処理（ステップ204）との間に N_2 などの不活性ガスを供給する非反応性ガス供給ステップを設けると良い。

【0083】

前処理工程後、基板温度が所定の成膜温度に達した後は、成膜工程に入る。まず、ステップ205の成膜処理で、バルブ22を閉にしてバルブ21を開にして、成膜原料供給ユニット9からの $Hf-(MMP)_4$ を液体流量制御装置28で流量制御して気化器29で気化させ、気化した原料ガスを反応室1内の基板4に対して供給する。この原料ガス供給時、及び次のRPO処理（ステップ206）の間も、バルブ20は開いたままにして、不活性ガス供給ユニット10から不活性ガス（ N_2 など）をマスフローコントローラ46で流量制御しながら常に流すと、原料ガスは不活性ガスで希釈されて攪拌されるので良い。原料ガス供給管5bから供給される原料ガスと、不活性ガス供給管5aから供給される不活性ガスとは原料供給管5で混合され、混合ガスとして成膜シャワーヘッド部6aに導びかれ、多数の孔8を経由して、サセプタ2上の基板4上にシャワー状に供給される。前記混合ガスを所定時間供給することで、熱CVD法により、前述の前処理工程（複数種類のリモートプラズマ処理）により改質された基板表面上に所定膜厚の HfO_2 膜が形成される（ステップ205）。前記所定時間後、バルブ21を閉じバルブ22を開くことにより、基板4上への原料ガスの供給を停止するとともに、原料ガスを、原料ガスバイパス管14aを通じて排気する。（なお、基板4上への原料ガスの供給は停止するが、成膜原料供給ユニット9からの原料ガスの供給は停止しない。）

【0084】

ステップ205の成膜処理後、RPO処理（ステップ206）に入る。バルブ21を閉じた後、バルブ24を開いてラジカル発生ユニット11から酸素ラジカルを基板4上に所望時間供給して、成膜処理（ステップ205）にて形成した HfO_2 膜の膜中に混入した $-OH$ 、 $-CH$ などの不純物を除去してRPO処理を終了する。なお、RPO処理には、前処理工程同様、反応室内に堆積した累積膜からの離脱ガスの影響を抑制する効果もある。また、前処理工程（ステップ202、203、204）と同様、成膜工程（ステップ205、206）でも、基板4は回転しながらヒータ3により所定温度（成膜温度と同一温度）に保たれているので、基板面内において均一な膜を形成できるとともに、形成した膜中のC、Hなどの不純物をすばやく均一に除去できる。前記所望時間後、バルブ24を閉じバルブ23を開くことにより、基板4上への酸素ラジカルの供給を停止するとともに、酸

10

20

30

40

50

素ラジカルを、ラジカルバイパス管14bを通じて排気する。(なお、基板4上への酸素ラジカルの供給は停止するが、ラジカル発生ユニット11からの酸素ラジカルの供給は停止しない。)

【0085】

上記成膜処理ステップ205とRPO処理ステップ206を1サイクルとして、これを複数回繰り返す。このサイクル処理により、CH、OHの混入が極めて少ない所定膜厚のHfO₂膜を形成することができる。また、このサイクル処理(特にRPO処理)には、前処理工程同様、反応室内に堆積した累積膜からの離脱ガスの影響を十分に抑制する効果もある。すなわち、前処理工程における複数種類のリモートプラズマ処理と成膜工程における上記サイクル処理の両方を行うことにより、反応室内に堆積した累積膜からの離脱ガスの影響を、より一層抑制することができる。なお、成膜処理ステップ205とRPO処理ステップ206との間にN₂などの不活性ガスを供給する非反応性ガス供給ステップを設けると良い。

10

【0086】

ここで成膜処理ステップ205とRPO処理ステップ206を複数回繰り返すメリットは次の通りである。深い溝に対してカバレッジ良く形成されたHfO₂膜に対してRPO処理(C、H等の不純物除去処理)を実施する場合、1度にHfO₂膜を厚く、例えば100オングストローム形成してからRPO処理を実施すると、溝の奥の部分に対して酸素ラジカルが供給されにくくなる。これは、酸素ラジカルが溝の奥の部分まで到達する過程において、溝の入り口周辺に堆積した膜中のC、Hと反応してしまう確率が高くなり(膜厚が100オングストロームと厚くその分不純物量も多いため)、相対的に溝の奥の部分に到達するラジカル量が減ってしまうからである。よって、短時間で均一なC、H除去を行うことが難しくなる。

20

【0087】

これに対し100オングストロームのHfO₂膜を形成する際に、HfO₂膜形成→RPO処理を複数回例えば7回に分けて行う場合は、約15オングストローム当りのHfO₂膜についてのみC、H除去処理としてのRPO処理を実施すれば良いことになる。この場合、酸素ラジカルが溝の入り口周辺に堆積した膜中のC、Hと反応する確率は高くないので(膜厚が15オングストロームと薄くその分不純物量も少ないため)、溝の奥の部分にも均一にラジカルが到達することとなる。よって短時間で均一なC、H除去を行うことができる。また、HfO₂膜形成→RPO処理を複数回繰り返す場合、反応室内に堆積した累積膜からの離脱ガスを除去する効果のあるRPO処理を、HfO₂膜の成膜間で複数回繰り返すこととなるので、累積膜からの離脱ガスの除去効率が上がることとなる。

30

【0088】

なお、成膜工程での好ましい条件は、原料としてHf-(MMP)₄を用いる場合においては、処理温度は、前述したように390~440℃、圧力は100Pa程度以下である。また成膜工程後のRPO処理工程での好ましい条件は、処理温度は390~440℃、圧力範囲は100~1000Pa程度、ラジカル生成用のO₂流量は100sccm、不活性ガスAr流量は1slmである。尚、成膜工程とRPO工程とは、略同一温度で行なうのが好ましい(ヒータの設定温度は変更せずに一定とすることが好ましい)。これは反応室内の温度変動を生じさせないことにより、シャワーヘッドやサセプタ等の周辺部材の熱膨張によるパーティクルが発生しにくくなり、また、金属部品からの金属の飛出し(金属汚染)を抑制できるからである。

40

【0089】

上記成膜工程、すなわち成膜処理ステップ205とRPO処理ステップ206のサイクル処理により所定膜厚のHfO₂膜が基板上に形成された後、基板は装置外へ搬出される(ステップ207)。

【0090】

第1の実施の形態のプロセスフローと比較するために、図2に従来例のプロセスフロー図を示す。従来例では、基板昇温中においては、単に不活性ガス(N₂など)を基板へ供給

50

するだけであったが（ステップ208）、本実施の形態では、基板昇温中に、RPH処理をし、その後RPN処理をし、その後RPO処理をしている（ステップ202、203、204）。従って、本実施の形態では、新規に加えた複数種類のリモートプラズマ処理による基板表面改質ステップを、従来プロセスの基板昇温時間を利用するので、生産性を低下させることなく、反応室内に堆積した累積膜からの離脱ガスの影響を抑制するとともに、CVD薄膜の平坦性を向上させることができる。また、従来例では、成膜処理（ステップ205）とRPO処理（ステップ206）を一度行うだけであったが、本実施の形態では、成膜処理（ステップ205）とRPO処理（ステップ206）を複数回繰り返している。堆積した膜中のC、H等の不純物の除去量を上げることができるとともに、累積膜からの離脱ガスの影響を十分に抑制できる。特に、本実施形態では、複数種類のリモートプラズマ処理（ステップ202、203、204）と、成膜処理（ステップ205）とRPO処理（ステップ206）を繰り返すサイクル処理を組み合わせることで、累積膜からの離脱ガスの影響を、より一層抑制することができる。

10

【0091】

また、 HfO_2 膜は、熱CVD法を採用して形成しているので、ALD法により形成した膜と異なり膜質が良好となる。すなわち、ALD（Atomic Layer Deposition）は処理温度、圧力が低く、1原子層ずつ膜を形成するが、最初から最後まで低温で成膜するために、膜中に取り込まれる不純物量が多く、膜質が悪い。これに対して本実施の形態では、成膜工程においては、ALDよりも処理温度、圧力が高い熱CVD反応を用いて、薄い膜（0.5～30オングストローム程度）を複数回形成するようにしている。ALDよりも緻密で膜質の良い膜が得られる。

20

【0092】

ところで、成膜工程では原料ガスの供給と、酸素ラジカルの供給との間に非反応性ガスを供給する非反応性ガス供給ステップを行なうようにするのが好ましく、また、前処理工程でも、RPH処理と、RPN処理と、RPO処理との間に非反応性ガスを供給する非反応性ガス供給ステップを行うようにするのが好ましいのは前述の通りだが、さらに前処理工程と成膜工程との間にも非反応性ガスを供給する非反応性ガス供給ステップを行なうようにするのが好ましい。なお、全工程を通じて、不活性ガス N_2 は供給し続けているので、反応室1内への原料ガスの供給と、ラジカルの供給の両方を停止した状態（原料ガスとラジカルの両方をバイパス管14より排気した状態）とすれば、反応室内には自動的に不活性ガスである N_2 のみが流れることとなり、自動的に非反応性ガス供給ステップとなる。

30

【0093】

また、成膜工程において、原料ガスの供給と酸素ラジカルの供給との間に非反応性ガスを供給しているのは（非反応性ガス供給プロセス）、次の理由による。原料ガス供給後、酸素ラジカルを供給する前に非反応性ガス（ N_2 、Ar、He等の不活性ガス）を供給するようにすると、不活性ガスの供給により原料ガス供給後に酸素ラジカルを供給する際の反応室内の雰囲気中の原料ガスを除去することができるとともに、酸素ラジカル供給後、原料ガスを供給する前に非反応性ガス（ N_2 、Ar、He等の不活性ガス）を供給するようにすると、不活性ガスの供給により酸素ラジカル供給後に原料ガスを供給する際の反応室内の雰囲気中の酸素ラジカルを除去することができる。すなわち、反応室内に原料ガスと酸素ラジカルとが同時に存在しないようにすることができ、その結果、パーティクルの発生を防止できる。

40

【0094】

また、シャワーヘッド6を、成膜シャワーヘッド部6aとラジカルシャワーヘッド部6bとに仕切っているのは次の理由による。シャワーヘッド6の内部に吸着している原料と酸素ラジカルとが反応すると、シャワーヘッド6の内部にも累積膜が形成される。原料ガスと酸素ラジカルとが供給されるシャワーヘッド6を仕切ることにより、原料と酸素ラジカルとが反応するのを有効に防止して、累積膜の形成を抑制することができる。

【0095】

また、シャワーヘッド6を仕切ることに加えて、さらに原料ガスを基板4へ流す場合は、

50

図示しない不活性ガス供給ユニットよりラジカル供給管13、ラジカルシャワーヘッド部6bへ不活性ガスを流し、酸素ラジカルを基板4へ流す場合は、不活性ガス供給ユニット10から原料供給管5、成膜シャワーヘッド部6aへ不活性ガスを流すのが良い。なお、ラジカル供給管13、ラジカルシャワーヘッド部6bへ不活性ガスを供給する不活性ガス供給ユニットと原料供給管5、成膜シャワーヘッド部6aへ不活性ガスを供給する不活性ガス供給ユニットは、共用とするのが好ましい。このように成膜工程と除去工程でそれぞれ使用しない側のラジカル供給管13、シャワーヘッド部6b、原料供給管5、シャワーヘッド部6aに不活性ガスを流すようにすると、さらに効果的に原料供給管5、ラジカル供給管13、シャワーヘッド6内部への累積膜形成を抑制することができる。

【0096】

また、原料ガス／酸素ラジカル反応室への供給中に次工程で用いる酸素ラジカル／原料ガスを停止せずバイパス管14より排気するようにしているのは次の理由による。原料ガス／酸素ラジカル供給には準備が必要であり、いずれも供給開始までに時間がかかる。よって処理中は、原料ガス／酸素ラジカル供給は停止せずに常に供給し続け、使用しないときはバイパス管14より排気するようにする。これにより使用時にバルブ21～24を切り換えるだけで、直ちに原料ガス／酸素ラジカル反応室への供給を開始でき、スループットを向上させることができる。

【0097】

また、基板処理装置が稼動している間は、反応室1内には常に不活性ガス(N_2 、Ar、He等)を供給しておくことよい。具体的には基板搬送前からバルブ20を開き不活性ガス供給ユニット10より反応室1内へ不活性ガスを常時供給するようにする。基板搬送時、基板昇温時、基板昇温後の加熱時はもちろん、原料ガス供給時、酸素ラジカル供給時も、常に不活性ガスを流し続ける。これにより、反応室内を常時不活性ガスによるパージ状態とすることができ、パーティクルや金属汚染物質の基板への付着や、排気口7aや排気管7に付着した原料ガスの反応室への逆拡散や、図示しない真空ポンプからのオイルの反応室内への逆拡散を防ぐことができる。

【0098】

また、上述した実施の形態では、昇温中に前処理工程を行う方法について説明したが、昇温中に前処理工程と成膜工程の一部を行うようにすることも可能である。例えば、昇温中に前処理工程と初期成膜を行い、昇温後に本成膜を行うことも可能である。この場合、初期成膜では、原料ガスを未反応のままの状態では基板上に吸着させた後にRPO処理を行うことにより強制的に成膜反応を生じさせるようにする。例えば、昇温中に[RPH処理→RPN処理→RPO処理](前処理)→[原料ガス供給→RPO処理](初期成膜)を行い、昇温後に本成膜として[原料ガス供給→RPO処理] $\times n$ サイクル(原料ガス供給とRPO処理とをnサイクル繰り返す処理)を行うことも可能である。また、昇温中に、[RPH処理→RPN処理→RPO処理](前処理)→[原料ガス供給→RPO処理] $\times n$ サイクル(初期成膜)を行い、昇温後に[原料ガス供給→RPO処理] $\times n$ サイクル(本成膜)を行うことも可能である。

【0099】

また、上述した実施の形態では、酸素ラジカルを発生させるのに酸素 O_2 を用いたが、 O_2 以外に N_2O 、NO、 O_3 などの酸素含有ガスを用いることができる。 N_2O とNOについては O_2 と同様、ラジカル発生ユニット11により活性化し酸素ラジカルを生成してから反応室1へ供給する。しかし、 N_2O と O_3 については活性化することなくそのまま反応室1へ供給してもよい。これは活性化させずに供給するものの、供給後に反応室1内で熱により酸素ラジカルが生成されるので、実質的に基板に酸素ラジカルを供給していることとなるからである。従って、本発明の酸素ラジカルを基板上に供給する場合としては、 N_2O 、 O_3 を活性化することなくそのまま供給する場合も含まれる。

【0100】

また上述した実施の形態では、アモルファス状態の HfO_2 膜を形成する場合について説明したが、アモルファスHfシリケート膜を形成する場合にも適用できる。更には、Ta

10

20

30

40

50

ZrO_2 膜や TiO_2 膜などの金属酸化膜や、 Ru 膜などの金属膜など、他の種類の膜（例えば、 TiN 膜、 TaN 膜、 TiO_2 膜、 SiO_2 膜、 Al_2O_3 膜など）にも適用可能である。

【0101】

また上述した実施の形態では主に熱 CVD 法を用いて成膜を行う場合について説明したが、ALD 法を用いて成膜を行う場合にも適用できる。例えば、昇温中に [RPN 処理→RPO 処理]（前処理）を行い、昇温後に [原料ガス供給→RPO 処理] × n サイクル（原料ガス供給と RPO 処理とを n サイクル繰り返し ALD 法により成膜を行う処理）を行うことも可能である。

【0102】

なお、上述した実施の形態では、シャワーヘッド 6 を仕切板 15 により成膜シャワーヘッド部 6a とラジカルシャワーヘッド部 6b とに分割し、原料ガスとラジカルを含む活性化ガスとをそれぞれ別々のシャワーヘッドから供給する場合について説明したが、図 7 に示すように、仕切板を取り、成膜シャワーヘッド部と、ラジカルシャワーヘッド部とを共用とし、原料ガスとラジカルを含む活性化ガスとを同一のシャワーヘッド 6 より供給するようにしてもよい。

【0103】

このように成膜処理の際に基板 4 に供給する原料ガスと、成膜後の RPO 処理、前処理工程としての RPH 処理、RPN 処理、RPO 処理の際に基板 4 に供給するラジカルを含む活性化ガスとを同一の供給口となるシャワーヘッド 6 から供給すると、シャワーヘッド 6 内部に付着した異物（パーティクル源）を HfO_2 膜で覆ってコーティングすることができ、異物が基板 4 上に落ちてくることを抑制できる。また、シャワーヘッド 6 内部にコーティングされた膜は、コーティング後にラジカルを含む活性化ガスにさらされ、これによりシャワーヘッド 6 内部のコーティング膜に含まれる C、H 等の不純物の混入量を大幅に低減できる。また、反応室 1 内を ClF_3 などの Cl を含むガスでクリーニングした場合、反応室 1 内やシャワーヘッド 6 内部に残留した副生成物やクリーニングガスが吸着しているが（これをクリーニング残渣という）、原料ガスとラジカルを含む活性化ガスの供給口を共用することにより、このシャワーヘッド 6 内部に残留したクリーニング残渣をラジカルを含む活性化ガスの作用により有効に除去できる。

【0104】

また、成膜の下地としては、シリコン基板に限定されず、シリコン基板の表面に薄く SiO_2 膜を付けたものや、シリコン基板の表面に薄く Si_3N_4 膜を付けたもの等であってもよい。

【0105】

図 3 に本実施形態におけるクラスタ装置構成を示す。

【0106】

クラスタ装置は、基板搬送ロボット 41 を設けた基板搬送室 40、装置に対して基板を搬入／搬出するロードロック室 42、基板表面処理（RCA 洗浄等）する第 1 反応室 43、図 4 に示した基板に対して前処理及び HfO_2 膜の成膜を行う第 2 反応室 44、及び薄膜上に電極を形成する第 3 反応室 45 を備える。このうち第 2 反応室 44 が、図 4 に示す反応室 1 に相当するものである。

【0107】

従来クラスタ装置構成では、第 1 反応室 43 で RCA 洗浄等の基板表面処理と酸化処理等の基板表面改質処理を施し、第 2 反応室 44 で HfO_2 膜を形成し、第 3 反応室 45 で電極を形成していた。また、第 1 反応室 43 で行われる RCA 洗浄等の基板表面処理と酸化処理等の基板表面改質処理については異なる反応室にて行われることもあった。これに対し、本実施の形態によれば、基板を装置外からロードロック室 42 に搬入した後、第 1 反応室 43 で RCA 洗浄等の基板表面処理（基板表面に形成された自然酸化膜や金属汚染物質等を除去する処理）を施し、第 2 反応室 44 で、前処理工程として RPH 処理、RPN 処理、RPO 処理を行った後、成膜工程として HfO_2 膜成膜処理と RPO 処理

10

20

30

40

50

(不純物除去処理)とを繰り返して所定膜厚の HfO_2 膜形成を行い(RPH処理→RPN処理→RPO処理→[成膜処理→RPO処理]×nサイクル)、第3反応室45で電極を形成する(poly-Si薄膜形成、および熱アニール処理)。そして、電極を形成した基板はロードロック室42から装置外へ搬出する。

【0108】

以上のように本発明では、従来薄膜を形成していた反応室内において、薄膜形成の直前に前処理工程として基板表面改質処理を行っている(同一反応室内で前処理工程と成膜工程を連続して行っている)ため、基板表面の再汚染を最小限度に抑えることができ、従来のように基板表面の改質処理に多くの時間やエネルギーをかけたり、基板搬送中に再汚染することがないというメリットがある。また、前処理工程を行うチャンバを削減できるとともに、前処理工程と成膜工程で使用するリモートプラズマユニットを共有できることから、装置のフットプリント(設置面積)を減少することができ、また装置コストを低減することもできる。

10

【0109】

また、前処理工程と成膜工程とを同一の反応室内で行うので、当該反応室における従来の基板加熱時間を利用して前処理を行える。従って、これら2つの処理を一つの反応室に集中させてもタクトアップの要因にはならない。

また、前処理工程と成膜工程とを同一の反応室内で行うことにより、基板の前処理(例えば、RPH等の高純浄化処理)を行い、その後、即座に基板表面に SiO_2 、 SiN 、あるいは SiON 等の膜を形成できるようになるので、高品質な界面層の形成が可能である

20

【0110】

なお、RPHを含む前処理工程と成膜処理とRPO処理とを複数回繰り返す成膜工程とを同一の反応室内で行う場合、成膜工程後に N_2 パージを行っても、反応室内には成膜処理後等に行うRPO処理の際の酸素が残っており、この残留酸素が次の基板を処理する際の前処理工程におけるRPH処理で供給される水素活性種と反応して、当該反応室内に水分が発生し、これにより反応室内の金属部材が酸化し、金属汚染物質が発生する問題が考えられるが、RPH処理を所定時間以上継続することにより、この金属汚染物質を除去することができ、この問題を回避できる。

【0111】

ところで、クラスタ装置で処理する前の基板にはRCA洗浄相当が事前に実施されている場合もあるが、この場合において自然酸化膜が僅かに形成され、取り扱う雰囲気により汚染されているような場合においては、上記クラスタ装置において、さらに基板表面処理(RCA洗浄等)を行う第1反応室43を削除することも可能である。この場合、第2反応室44で前処理工程としてRPH処理、RPN処理、RPO処理を行う前に基板表面処理工程(基板表面に形成された自然酸化膜や金属汚染物質等を除去する処理)を行うこととなる。すなわち、一つの反応室内で、基板表面処理工程、前処理工程、成膜処理工程を連続的に行うこととなる。

30

【0112】

基板表面処理工程にて行う処理としては、RPDC(remote plasma dry cleaning)処理が好ましい。ここで、RPDC処理とは、クリーニングガス(Cl_2 等)を反応室外部に設けられたリモートプラズマユニットにてプラズマを用いて活性化することにより発生させたラジカルを反応室内の基板に供給することにより、基板表面に形成された自然酸化膜や金属汚染物質等を除去するリモートプラズマドライクリーニング処理のことである。

40

【0113】

第2反応室44で行う処理は次のようになる。すなわち、基板表面処理工程として、 Cl_2 等を用いてRPDC処理を行った後、前処理工程としてRPH処理、RPN処理、RPO処理を行い、その後、成膜工程として成膜処理とRPO処理(不純物除去処理)とを繰り返して所定膜厚の薄膜の成膜を行うこととなる(RPDC処理→RPH処理→RPN処

50

理→RPO処理→〔成膜処理→RPO処理〕×nサイクル)。なお、RPDC処理後にRPH処理を行うことにより、RPDC処理におけるCl₂の残渣を除去し、基板表面から有機物や自然酸化膜を十分に除去することができる。よって、RPDC後はRPH処理を行うことが好ましい。

【0114】

以上のように、基板表面処理工程（RCA洗浄等）を行う第1反応室43を削除し、前処理工程および成膜工程を行う反応室内において、前処理工程の直前に基板表面処理工程を行っている（同一反応室内で基板表面処理と前処理と成膜処理を連続して行っている）ため、基板表面の再汚染を最小限度に抑えることができ、基板搬送中に再汚染することがないというメリットがある。また、基板表面処理を行うチャンバを削減できるとともに、基板表面処理と前処理と成膜処理で使用するリモートプラズマユニットを共有できることから、装置のフットプリントを減少することができ、また装置コストを低減することもできる。

10

【0115】

以上、本発明の実施の形態について説明したが、有効な処理の流れの変形例として、次の（1）～（8）も考えられる。以下の説明中、{} でくくった一連の処理は、同一の反応室内で行う処理を示す。

（1）{RPHまたはRPCI→RPN→RPO→成膜}

前処理として、RPH処理またはRPCI処理、RPN処理、及びRPO処理をこの順に行うようにしたものである。ここでRPCIとは、基板に対して塩素を含むガスを活性化して供給する塩素前処理のことである。また成膜とは、前述した成膜工程に対応するもので、具体的には（原料ガス供給→活性化ガス供給）×nサイクルに相当するものである（以下、同様）。これらの処理は、同一の反応室、例えば第2反応室44内で行う。

20

【0116】

（2）{RPHまたはRPCI→RPO→RPN→成膜}

前処理として、RPH処理またはRPCI処理、RPO処理、及びRPN処理をこの順に行うようにしたものである。これらの処理は、同一の反応室、例えば第2反応室44内で行う。

【0117】

（3）{RPHまたはRPCI→（RPN→RPO）×n→成膜}

前処理として、RPH処理またはRPCI処理、及び（RPN処理→RPO処理）×nサイクルをこの順に行うようにしたものである。これらの処理は、同一の反応室、例えば第2反応室44内で行う。

30

【0118】

（4）{RPHまたはRPCI→（RPO→RPN）×n→成膜}

前処理として、RPH処理またはRPCI処理、及び（RPO処理→RPN処理）×nサイクルをこの順に行うことにしたものである。これらの処理は、同一の反応室、例えば第2反応室44内で行う。

【0119】

（5）{RCA洗浄またはRPDC}→{（RPN→RPO）→成膜}

まず第1反応室43にてRCA洗浄またはRPDC（自然酸化膜除去）処理を行い、次いで、第2反応室44にて、前処理として、RPN処理、RPO処理をこの順に行い、その後、成膜するようにしたものである。

40

【0120】

（6）{RCA洗浄またはRPDC}→{（RPO→RPN）→成膜}

まず第1反応室43にてRCA洗浄またはRPDC（自然酸化膜除去）を行い、次いで、第2反応室44にて、前処理としてRPO処理、RPN処理をこの順に行い、その後、成膜するようにしたものである。

【0121】

（7）{RCA洗浄またはRPDC}→{（RPN→RPO）×n→成膜}

50

まず第1反応室43にてRCA洗浄またはRPDC（自然酸化膜除去）を行い、次いで、第2反応室44にて、前処理として、RPN処理と、RPO処理とをこの順にnサイクル繰り返し、その後、成膜するようにしたものである。

【0122】

(8) {RCA洗浄またはRPDC} → {(RPO → RPN) × n → 成膜}

まず第1反応室43にてRCA洗浄またはRPDC（自然酸化膜除去）を行い、次いで、第2反応室44にて、前処理として、RPO処理と、RPN処理とをこの順にnサイクル繰り返し、その後、成膜するようにしたものである。

【0123】

(9) {(RPO → RPHまたはRPCl) × n → 成膜}

前処理として、金属汚染物質を取り込んだ層を形成して、それを除去し、酸素終端する処理を行うようにしたものである。即ち、まず有機物汚染や金属汚染などがある基板に対して、RPO処理でその有機物などの汚染物質を除去しながら、基板上に金属を含むSiO₂膜を形成する。次いで、その金属を含むSiO₂膜を、RPH処理（またはRPCl処理）により除去する。なお、このとき金属を含むSiO₂膜は容易に除去できる。これは、金属を含むSiO₂膜がアモルファス状態であるためと考えられる。そして、これらのRPO処理 → RPH処理（またはRPCl処理）の工程を繰り返すことにより、基板の表面より内部に入り込んでいる金属や有機物などを除去できる。

【0124】

【発明の効果】

本発明によれば、反応室内に堆積した累積膜からの離脱ガスの影響を効果的、効率的に抑制することができるとともに、インキュベーションタイムを低減し、薄膜の平坦性を向上させることができる。また、これまで累積膜からの離脱ガスの対策に対して費やされていた多大な労力や費用を大幅に削減でき、前処理工程としての基板表面の改質処理を簡素化できる。また基板表面の改質処理をMOCVD装置へ集約することができ、生産コストを大幅に削減できる。

【0125】

また、本発明によれば、前処理工程直後に連続して成膜工程を行うことができるので、前処理にて清浄化された基板表面の再汚染を防止できる。また、生産コストを大幅に削減できる。

【0126】

また、本発明によれば、生産性を低下させることなく、累積膜からの離脱ガスの影響を抑制するとともに、インキュベーションタイムを抑制し、形成する膜の平坦性を向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態によるプロセスフロー図である。

【図2】従来例によるプロセスのフロー図である。

【図3】実施の形態におけるクラスタ装置構成を示す概念図である。

【図4】実施の形態による反応室の概要説明図である。

【図5】図4におけるラジカル発生ユニットの上流側の構成を例示した図である。

【図6】従来例のCVD反応室の概念説明図である。

【図7】実施の形態の変形例による反応室の概要説明図である。

【符号の説明】

- 1 反応室
- 3 ヒータ
- 4 基板
- 5 原料供給管
- 6 シャワーヘッド（供給口）
- 6 a 成膜シャワーヘッド部（原料ガス供給口）
- 6 b ラジカルシャワーヘッド部（活性化ガス供給口）

10

20

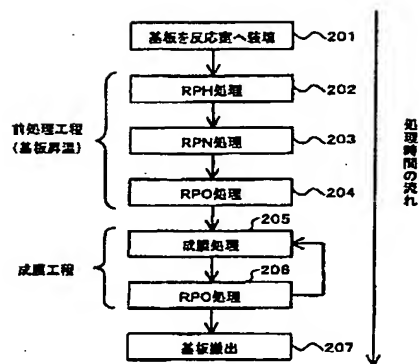
30

40

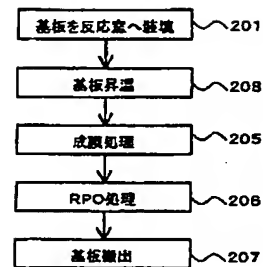
50

- 7 a 排気口
- 9 成膜原料供給ユニット
- 10 不活性ガス供給ユニット
- 11 ラジカル発生ユニット
- 13 ラジカル供給管
- 25 制御装置
- 20～24 バルブ

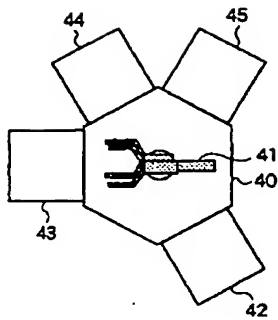
【図 1】



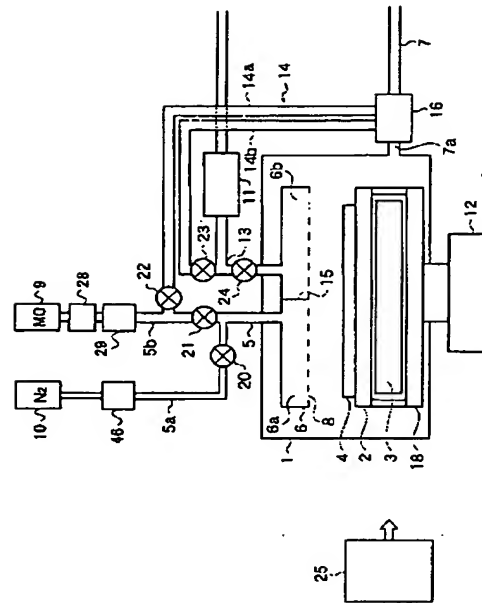
【図 2】



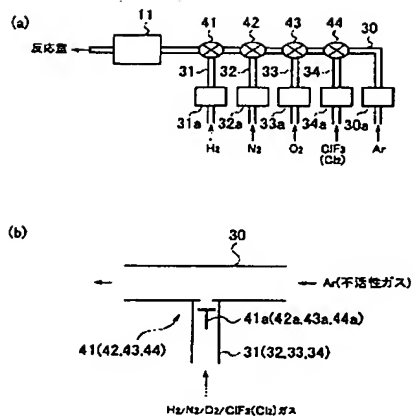
【図 3】



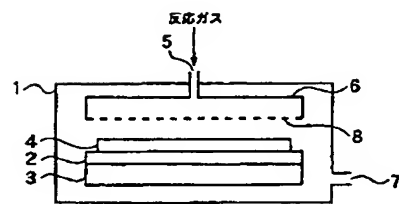
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 北山 加奈子

東京都中野区東中野三丁目14番20号 株式会社日立国際電気内

(72)発明者 経田 昌幸

東京都中野区東中野三丁目14番20号 株式会社日立国際電気内

Fターム(参考) 4K030 AA11 BA42 CA04 DA03 DA04 FA10 LA15

4M104 BB04 BB14 BB30 BB32 BB36 DD22 DD43 DD44 DD45

5F045 AA04 AB31 AC00 AC11 AC12 AC15 AC16 AD07 AD08 AD09

BB01 EB06 EB08 EB15 EE13 EE14 EF05 EH18 EK07 HA01

HA03 HA11 HA22 HA25

5F058 BA06 BA11 BC03 BE04 BF06 BF27 BF72 BH12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.